OGANE et al. Appl. No. 10 024,53 Fied Dec. 21,20

广 Docket No. 2185-062 日 Birch, Stewart Kolos OFFICE

É, B: 1ch. LLP (703) 205-800 別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて

いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

JAN 1 8 2002 G Date of Application

2/001年 9月27日

Application Number:

特願2001-297052

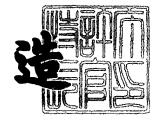
人 Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年11月30日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





OGANE et al. Appl. No. 10/024,557

Filed Dec. 21,2001

日本国特許厅Dacket No. 2185-06071P JAPAN PATENT OFFICE Birch, Stewart, Kolasch

É, Birch, LLP (703) 205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月

Date of Application:

**ん**01年 9月27日

出願番号 Application Number:

人

特願2001-297052

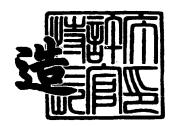
出 願 Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年11月30日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





#### 特2001-297052

【書類名】

特許願

【整理番号】

P153401

【提出日】

平成13年 9月27日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C08F 4/00

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】

大鐘 卓也

《【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】

久保山 隆

【電話番号】

06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】

100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】

神野 直美

【電話番号】

06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】

100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】

中山亨

【電話番号】

06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

010238

【納付金額】

21,000円

1

# 特2001-297052

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

9903380

【プルーフの要否】

팺

出証特2001-3105804

# 【書類名】 明細書

【発明の名称】 均一系固体触媒成分または均一系固体触媒およびその製造方法 、並びに付加重合体の製造方法

## 【特許請求の範囲】

# 【請求項1】

溶媒に対する沈降速度の差を利用して微粉成分および/または不定形成分を取り除く工程を有する均一系固体触媒成分または均一系固体触媒の製造方法。

## 【請求項2】

均一系固体触媒成分または均一系固体触媒を製造する際の洗浄工程において、 微粉成分および/または不定形成分が沈降し終える前にスラリー部分を除去する ことにより、微粉成分および/または不定形成分を取り除く工程を有する均一系 固体触媒成分または均一系固体触媒の製造方法。

# 【請求項3】

均一系固体触媒成分または均一系固体触媒が、下記(a)、下記(b)、下記(c)および粒子(d)を接触させて得られる改質された粒子である請求項1または2記載の製造方法。

(a):下記一般式 [1] で表される化合物  $M^1L^1$  [1]

(b):下記一般式 [2] で表される化合物  $R^{1}_{t-1}TH$  [2]

(c):下記一般式[3]で表される化合物  $R^2_{t-2}TH_2$  [3]

(上記一般式 [1] ~ [3] においてそれぞれ、 $M^1$  は周期律表第1、2、12、14または15族の典型金属原子を表し、mは $M^1$  の原子価を表す。 $L^1$  は水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、 $L^1$  が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なっていても良い。 $R^1$  は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、 $R^1$  が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なっていてもよい。 $R^2$  は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表す。 $R^1$  び次または第 $R^2$  は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表す。 $R^3$  は炭化水素基または第 $R^3$  に周期律表の第 $R^3$  に

はそれぞれの化合物のTの原子価を表す。)

## 【請求項4】

均一系固体触媒成分または均一系固体触媒が、アルミノキサン(e)および粒子(d)を接触させて得られる改質された粒子である請求項1または2記載の製造方法。

#### 【請求項5】

均一系固体触媒成分または均一系固体触媒が、アルミノキサン(e)、粒子(d)および遷移金属成分(f)を接触させて得られる改質された粒子である請求項1または2記載の製造方法。

## 【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載の製造方法により得られる均一系固体触媒成分 または均一系固体触媒。

## 【請求項7】

請求項6記載の均一系固体触媒成分または均一系固体触媒を用いる付加重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、均一系固体触媒成分または均一系固体触媒の製造方法、該製造方法 により得られる均一系固体触媒成分または均一系固体触媒、および付加重合体の 製造方法に関する。

[0002]

#### 【従来の技術】

ポリプロピレンやポリエチレン等の付加重合体は、機械的性質、耐薬品性等に 優れ、またそれらの特性と経済性とのバランスが優れていることにより各種成形 分野に広く用いられている。

これらの付加重合体は従来、主として三塩化チタンや四塩化チタンなどの第4 族金属化合物を用いて得られた固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物に代表 される第13族金属化合物とを組み合わせた従来型固体触媒(マルチサイト触媒 )を用いてオレフィン等を重合させることによって製造されてきた。

[0003]

ψ,

近年、古くから用いられてきた固体触媒成分とは異なる遷移金属化合物(例えばメタロセン錯体や非メタロセン化合物)とアルミノキサン等とを組み合わせた、いわゆるシングルサイト触媒を用いてオレフィン等を重合させる付加重合体の製造方法が提案されている。例えば、特開昭58-19309号公報にはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドとメチルアルミノキサンを用いる方法が報告されている。また、特定のホウ素化合物をかかる遷移金属化合物と組合わせることも報告されている。例えば、特表平1-502036号公報にはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルとトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを用いる方法が報告されている。これらシングルサイト触媒を用いて得られる付加重合体は従来型固体触媒(マルチサイト触媒)で得られるものよりも一般に分子量分布が狭く、また共重合体の場合にはコモノマーがより均一に共重合されていることから、従来型固体触媒を用いた場合よりも均質な付加重合体が得られることが知られている

[0004]

しかしながら、これらのシングルサイト触媒は反応系に可溶性であるため、付加重合体粒子の形成を伴う重合(例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等)に適用した場合、生成した付加重合体粒子の形状が不定形で、粗大な付加重合体粒子、塊状付加重合体、微粉状付加重合体等の生成、付加重合体の嵩密度の低下、重合反応器壁への付加重合体の付着等を招きかねない。そして、これらが一因となって、反応器における伝熱不良、除熱不良等が起こり、安定運転が困難な状態、生産性の低下に至るという問題があった。

[0005]

即ち、シングルサイト触媒を付加重合体粒子の形成を伴う重合(例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等)に適用するためには、十分な重合活性を発現させるばかりでなく形状、粒子性状に優れた重合体を得ることが必要であり、その解決のため、担体に遷移金属化合物を担持するなどの方法が提案されている。

[0006]

一つの方法として、シリカなどの無機金属酸化物担体にメタロセン錯体、メチルアルミノキサン等の触媒成分の全部あるいは一部を固定化、担持する方法が報告されている。例えば、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報に、可溶性メタロセンを代表的支持体、例えば、シリカ、アルミナ、ポリエチレン等の上に沈積、付着させて、均一系固体触媒成分に変え、アルミノキサンと組み合わせて、スラリー重合や気相重合に用いる方法が開示されている。

[0007]

また、シリカをメチルアルミノキサン、次いでビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドで処理して得られた均一系固体触媒成分を用いてオレフィン重合体を製造する方法が、特開昭63-51407号公報や特開昭63-89505号公報に開示されている。

[0008]

他に、メタロセン系遷移金属化合物、ホウ素化合物、及び担体から得られる固体触媒成分、またはメタロセン系遷移金属化合物、ホウ素化合物、有機アルミニウム化合物、及び担体から得られる均一系固体触媒成分を用いてオレフィン重合体を製造する方法が報告されている(特表平5-502906号公報や特開平6-336502号公報)。

[0009]

また、最近、アルミノキサン、ホウ素化合物の代替物として、粘土鉱物をその 層間にカチオンを導入可能な化合物で処理した変性粘土と、メタロセン錯体およ び有機アルミニウム化合物からなる均一系固体触媒に関する報告がなされている (特開平7-224106号公報)。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらいずれの方法においても、得られた均一系固体触媒成分や均一 系固体触媒中にいくらかの微粉成分や不定形な成分が存在し、それらを用いて得 られる付加重合体粒子についても、微粉状のものや不定形のもの、互着した塊状 のものが多く含まれる。

微粉成分を除去する為に篩い分けや噴射法などを行う方法が知られているが、 かかる方法を均一系固体触媒成分や均一系固体触媒に適用した場合には、このよ うな分離操作を行う際に固体触媒成分や固体触媒同士が激しく衝突する為、新た に微粉成分や不定形成分が生じてしまい有効な手段とは言えなかった。

[0011]

このような状況に鑑み本発明が解決しようとする課題、即ち本発明の目的は、シングルサイト触媒を付加重合体粒子の形成を伴う重合(例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等)に適用した場合に、形状、粒子性状に優れた付加重合体を与えることができる均一系固体触媒成分または均一系固体触媒およびその製造方法、並びに、シングルサイト触媒を付加重合体粒子の形成を伴う重合(例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等)に適用して、形状、粒子性状に優れた付加重合体を製造する付加重合体の製造方法を提供することにある。

[0012]

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、溶媒に対する沈降速度の差を利用して微粉成分および/または不定 形成分を取り除く工程を有する均一系固体触媒成分または均一系固体触媒の製造 方法;該製造方法により得られる均一系固体触媒成分または均一系固体触媒;並 びに;該均一系固体触媒成分または均一系固体触媒を用いる付加重合体の製造方 法により、前記課題を解決するものである。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0013]

#### 【発明の実施の形態】

本発明の製造方法は、均一系固体触媒成分または均一系固体触媒を製造する際に生じる微粉成分および/または不定形成分を、溶媒に対する沈降速度の差を利用して取り除くものである。粒子は溶媒中を沈降する際に、溶媒より抵抗を受ける。この抵抗は粒子の大きさ、形状により大きく影響を受ける。つまり、粒子が大きいほど、球形なほど、また表面が滑らかなほど沈降速度が速くなる。詳しくは、例えば「紛体 理論と応用 久保輝一郎、水渡英二、中川有三、早川宗八郎

共著(1977年第6刷発行)」に記載されている。

本発明においては、この溶媒からの抵抗を利用して微粉成分や不定形成分を分離し、取り除く。つまり微粉成分は粒径小さく、不定形成分はいびつな形状を持っているため沈降速度が遅くなる。よって、粒径の大きな成分や球状の形の揃った成分が沈降した後も、微粉成分や不定形成分は溶媒中に分散している。その状態において、微粉成分や不定形成分が分散しているスラリー部分を除去することにより分離を効果的に行うことが出来る。

#### [0014]

この分離操作は均一系固体触媒成分または均一系固体触媒を製造する工程のうち任意の工程で行うことが出来る。もちろん、製造後に溶媒に再分散させて分離することも可能である。しかし、一般的には製造後に乾燥工程が入る為、再び溶媒により湿潤させることは製造コスト上不利益を生じる。よって、製造の途中段階で分離操作を行うことが好ましく、洗浄工程に分離操作を入れることがより好ましく、いくつかの洗浄工程がある場合は最終洗浄工程に分離操作を入れることが更に好ましい。即ち本発明の製造方法としてより好ましくは、均一系固体触媒成分または均一系固体触媒を製造する際の洗浄工程(特に好ましくは最終の洗浄工程)において、微粉成分および/または不定形成分が沈降し終える前にスラリー部分を除去することにより、微粉成分および/または不定形成分を取り除く工程を有する均一系固体触媒成分または均一系固体触媒の製造方法である。

#### [0015]

分離に使用する溶媒は、均一系固体触媒成分または均一系固体触媒に不活性な溶媒であれば脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒などの非極性溶媒やハロゲン化物溶媒、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒、フェノール系溶媒、カルボニル系溶媒、リン酸誘導体、ニトリル系溶媒、ニトロ化合物、アミン系溶媒、硫黄化合物などの極性溶媒のいずれも使用することが可能である。これらの溶媒のうち、処理対象とする均一系固体触媒成分または均一系固体触媒の真比重より比重が小さいものが好ましい。また、複数種の溶媒を混合して用いても構わない。

#### [0016]

均一系固体触媒成分または均一系固体触媒が上記溶媒中に攪拌により分散して

いる状態から攪拌を停止したのち、微粉成分や不定形成分が分散しているスラリー部分の除去を開始するまでの時間は任意で決めればよく、沈積した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で除去を始めるのが好ましい。この際、球形の粒径の大きな成分も同時に除去されることもあるが、通常その量は少ないことが多く問題は少ない。分離操作の回数にも制限がなく、任意の回数を選ぶことが出来る。回数を増やすほどより効果的に分離を行うことができ、複数回行うことが好ましく、3回以上行うことが好ましい。分離の際の温度も任意に設定することが出来る。温度が高いと不定形成分が溶解する場合もあり好ましい

## [0017]

スラリー部分の除去操作は、スラリー部分が取り除かれればどのような方法を 用いても構わないが、容器を動かすと沈積した成分が溶媒中に舞い上がることが あり好ましくない。容器の上部より中空の管を降ろし吸引することにより除去す ることが好ましい。管を降ろす際には、沈降し沈積した成分の層の上面近くまで 降ろすことが好ましい。このとき用いられる中空の管には、ろ過のためのフィル ターを付設しない。

#### [0018]

金属製容器中での操作の際には、沈降の状態が目視により観察できないため、 沈降し沈積した成分の層の上面近くまで目視で管を降ろすことは困難であるから 、別途、分離したい成分の沈降速度および沈降体積を測定しておくことが好まし い。つまり、沈降速度と沈降距離との関係より沈降時間、管長が決定でき、目視 しなくても効果的に分離操作を行うことができる。

#### [0019]

本発明の製造方法で製造される均一系固体触媒成分とは、シングルサイト触媒を形成し得る固体の触媒成分を意味し、均一系固体触媒とは、固体のシングルサイト触媒を意味する。なお、ここでいうシングルサイト触媒は従来型固体触媒と区別される概念であり、分子量分布が狭く、共重合の場合には組成分布が狭い付加重合体の得られる狭義のシングルサイト触媒のみならず、そのような狭義のシングルサイト触媒と似た調整法で得られる触媒であれば、分子量分布が広い付加

重合体や、共重合の場合に組成分布が広い付加重合体の得られる触媒も含まれる

[0020]

本発明の製造方法で製造される均一系固体触媒成分または均一系固体触媒としては、従来の技術の欄に掲げたような種々のものが挙げられるが、好ましくは、下記(II)、下記(II)または下記(III)の改質された粒子の製造に好適に適用され、特に好ましくは下記(I)の改質された粒子の製造に好適に適用される

[0021]

- (I)下記(a)、下記(b)、下記(c)および粒子(d)を接触させて得られる改質された粒子。
- (a):下記一般式 [1] で表される化合物  $\mathbf{M^1L^1_m}$  [1]
- (b):下記一般式 [2] で表される化合物  $R^1_{t-1}$  T H [2]
- (c):下記一般式[3]で表される化合物 R<sup>2</sup>+-2TH。 [3]

(上記一般式  $[1] \sim [3]$  においてそれぞれ、 $M^1$  は周期律表第1、2、12、14または15族の典型金属原子を表し、mは $M^1$  の原子価を表す。 $L^1$  は水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、 $L^1$  が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なっていても良い。 $R^1$  は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、 $R^1$  が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なっていてもよい。 $R^2$  は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表す。Tはそれぞれ独立に周期律表の第15族または第16族の原子を表し、tはそれぞれの化合物のTの原子価を表す。)

[0022]

- (II) アルミノキサン(e) および粒子(d) を接触させて得られる改質された 粒子。
  - (III) アルミノキサン(e)、粒子(d) および遷移金属成分(f) を接触さ

せて得られる改質された粒子。

以下、これらにつき順次さらに説明する。

[0023]

(I)上記(a)、上記(b)、上記(c)および粒子(d)を接触させて得られる改質された粒子。

上記一般式 [1] における $M^1$  は、元素の周期律表(IUPAC無機化学命名 法改訂版 1989)第 1、 2、 12、 14 または 15 族の典型金属原子を表す。 その具体例としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子、ベリリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、ストロンチウム原子、バリウム原子、亜鉛原子、カドミウム原子、水銀原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、鉛原子、アンチモン原子、ビスマス原子等が挙げられる。 $M^1$  として特に好ましくは第 12 族の原子であり、最も好ましくは亜鉛原子である。

上記一般式 [1] におけるmは $M^1$  の原子価を表し、例えば $M^1$  が亜鉛原子の場合mは2である。

[0024]

上記一般式 [1] における  $L^1$  は水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、 $L^1$  が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なっていても良い。  $L^1$  におけるハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。  $L^1$  における炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基が好ましい。

[0025]

ここでいうアルキル基としては、炭素原子数1~20のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nープチル基、secーブチル基、tertーブチル基、イソブチル基、nーペンチル基、ネオペンチル基、nーヘキシル基、nーオクチル基、nーデシル基、nードデシル基、nーペンタデシル基、nーエイコシル基などが挙げられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tertーブチル基またはイソブチル基である。

[0026]

これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原 子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素 原子数1~20のアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメ チル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロ ロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨード メチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフル オロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオ ロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラ クロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、 トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフル オロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオ ロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオ ロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パーク ロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロクチ ル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシ ル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パ ーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロ モペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などが挙げられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

[0027]

アリール基としては、炭素原子数6~20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、2ートリル基、3ートリル基、4ートリル基、2,3ーキシリル基、2,4ーキシリル基、2,5ーキシリル基、2,6ーキシリル基、3,4ーキシリル基、3,5ーキシリル基、2,3,4ートリメチルフェニル基、2,3,5ートリメチルフェニル基、2,4,6ートリメチルフェニル基、3,4,5ートリメチルフェニル基、2,3,4,5ーテ

トラメチルフェニル基、2,3,4,6ーテトラメチルフェニル基、2,3,5,6ーテトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、 nープロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、 nープチルフェニル基、 s e c ーブチルフェニル基、 t e r t ーブチルフェニル基、 nーペンチルフェニル基、 ネオペンチルフェニル基、 nーヘキシルフェニル基、 nーオクチルフェニル基、 nーデシルフェニル基、 nーデシルフェニル基、 nーデシルフェニル基、 nーデシルフェニル基、 nーデシルフェニル基、 rーテトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、より好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

## [0028]

アラルキル基としては、炭素原子数7~20のアラルキル基が好ましく、例え 「ばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチ ル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル 基、(2,4ージメチルフェニル)メチル基、(2,5ージメチルフェニル)メ チル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル )メチル基、(3,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチ ルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル) メチル基、(2,4,6ートリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチ ルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル )メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチ ル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メ チル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル 基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、

(nーデシルフェニル)メチル基、(nーテトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げられ、より好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

# [0029]

上記一般式[1]における $L^1$ として好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基であり、さらに好ましくは水素原子またはアルキル基であり、特に好ましくはアルキル基である。

## [0030]

上記一般式 [2] または [3] におけるTはそれぞれ独立に、元素の周期律表(IUPAC無機化学命名法改訂版1989)の第15族または第16族の原子を表す。一般式 [2] におけるTと一般式 [3] におけるTとは同じであっても異なっていてもよい。第15族原子の具体例としては、窒素原子、リン原子などが、第16族原子の具体例としては、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。Tとして好ましくは、それぞれ独立に窒素原子または酸素原子であり、特に好ましくはTは酸素原子である。

上記一般式 [2] または [3] における t はそれぞれのT の原子価を表し、T が第 1 5 族原子の場合は t は 2 であり、T が第 1 6 族原子の場合は t は 2 である

## [0031]

上記一般式 [2] における  $R^1$  は、電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、  $R^1$  が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なっていてもよい。電子吸引性の指標としては、ハメット則の置換基定数  $\sigma$  等が知られており、ハメット則の置換基定数  $\sigma$  が正である官能基が電子吸引性基として挙げられる。

[0032]

電子吸引性基の具体例として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホン基、フェニル基等が挙げられる。電子吸引性基を含有する基としてはハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、(ハロゲン化アルキル)アリール基、シアノ化アリール基、ニトロ化アリール基、エステル基(アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基やアリールオキシカルボニル基)、アシル基等が挙げられる。

## [0033]

ハロゲン化アルキル基の具体例としては、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジョードメチル基トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、トリコードメチル基、2,2,2ートリフルオロエチル基、2,2,2ートリクロロエチル基、2,2,2ートリプロモエチル基、2,2,3,3,3ーペンタフルオロプロピル基、2,2,3,3,3ーペンタフルオロプロピル基、2,2,3,3,3ーペンタフルオロプロピル基、2,2,3,3,3ーペンタフルオロプロピル基、2,2,3,3,3ーペンタブロモプロピル基、2,2,3,3,3ーペンタヨードプロピル基、2,2,2ートリフルオロー1ートリフルオロメチルエチル基、2,2,2ートリプロモメチルエチル基、2,2,2ートリプロモメチルエチル基、2,2,2ートリプロモメチルエチル基、2,2,2ートリプロモメチルエチル基、1,1ーピス(トリフルオロメチル)ー2,2,2ートリプロエチル基、1,1ーピス(トリフロコメチル)ー2,2,2ートリプロモエチル基、1,1ーピス(トリプロモメチル)ー2,2,2ートリプロモエチル基、1,1ーピス(トリプロモメチル)ー2,2,2ートリプロモエチル基等が挙げられる。

# [0034]

ハロゲン化アリール基の具体例としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、2,3,5,6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニ

ル基、2,3,5,6ーテトラフルオロー4ーペンタフルオロフェニルフェニル 基、パーフルオロー1-ナフチル基、パーフルオロー2-ナフチル基、2-クロ ロフェニル基、3ークロロフェニル基、4ークロロフェニル基、2,4ージクロ ロフェニル基、2,6ージクロロフェニル基、3,4ージクロロフェニル基、3 , 5-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、3,4,5-トリクロロフェニル基、2,3,5,6-テトラクロロフェニル基、ペンタクロ ・ロフェニル基、 2, 3, 5, 6ーテトラクロロー4ートリクロロメチルフェニル 基、2,3,5,6-テトラクロロー4-ペンタクロロフェニルフェニル基、パ ークロロー1ーナフチル基、パークロロー2ーナフチル基、2ーブロモフェニル 基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、2,4-ジブロモフェニル 基、2,6ージブロモフェニル基、3,4ージブロモフェニル基、3,5ージブ ロモフェニル基、2,4,6ートリプロモフェニル基、3,4,5ートリプロモ フェニル基、2,3,5,6-テトラブロモフェニル基、ペンタブロモフェニル 基、2,3,5,6-テトラブロモー4-トリブロモメチルフェニル基、2,3 , 5,6-テトラブロモ-4-ペンタブロモフェニルフェニル基、パーブロモー 1ーナフチル基、パーブロモー2ーナフチル基、2ーヨードフェニル基、3ーヨ ードフェニル基、4-ヨードフェニル基、2,4-ジヨードフェニル基、2,6 ージヨードフェニル基、3,4ージヨードフェニル基、3,5ージヨードフェニ ル基、2,4,6ートリヨードフェニル基、3,4,5ートリヨードフェニル基 、 2, 3, 5, 6ーテトラヨードフェニル基、ペンタヨードフェニル基、 2, 3 , 5, 6ーテトラヨードー4ートリヨードメチルフェニル基、 2, 3, 5, 6ー テトラヨードー4ーペンタヨードフェニルフェニル基、パーヨードー1ーナフチ ル基、パーヨードー2-ナフチル基等が挙げられる。

[0035]

(ハロゲン化アルキル) アリール基の具体例としては、2-(トリフルオロメチル) フェニル基、3-(トリフルオロメチル) フェニル基、4-(トリフルオロメチル) フェニル基、2, 6-ビス(トリフルオロメチル) フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル) フェニル基、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル) フェニル基

等が挙げられる。

[0036]

シアノ化アリール基の具体例としては、2-シアノフェニル基、3-シアノフェニル基、4-シアノフェニル基等が挙げられる。

[0037]

ニトロ化アリール基の具体例としては、2-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基等が挙げられる。

[0038]

エステル基の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ノルマルプロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

. [0039]

アシル基の具体例としては、ホルミル基、エタノイル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロエタノイル基、ベンゾイル基、ペンタフルオロベンソイル基等が挙げられる。

[0040]

R<sup>1</sup> として好ましくはハロゲン化炭化水素基であり、より好ましくはハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基である。さらに好ましくは、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2ートリフルオロエチル基、2,2,3,3,3ーペンタフルオロプロピル基、2,2,2ートリフルオロー1ートリフルオロメチルエチル基、1,1ーピス(トリフルオロメチル)ー2,2,2ートリフルオロエチル基、2ーフルオロフェニル基、3ーフルオロフェニル基、4ーフルオロフェニル基、2,4ージフルオロフェニル基、3,5ージフルオロフェニル基、3,4,5ートリフルオロフェニル基、2,4,6ートリフルオロフェニル基、3,4,5ートリフルオロフェニル基、2,3,5,6ーテトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2,3,5,6ーテトラフルオロー4ートリフルオロメチルフェニル基、2,3,5,6ーテトラフルオロー4ートリフルオロフェニルフ

ェニル基、パーフルオロー1ーナフチル基、パーフルオロー2ーナフチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2ートリクロロエチル基、2, 2, 3, 3, 3ーペンタクロロプロピル基、2, 2, 2ートリクロロー1ートリクロロメチルエチル基、1, 1ーピス(トリクロロメチル)ー2, 2, 2ートリクロロエチル基、4ークロロフェニル基、2, 6ージクロロフェニル基、3. 5ージクロロフェニル基、2, 4, 6ートリクロロフェニル基、3, 4, 5ートリクロロフェニル基、またはペンタクロロフェニル基であり、特に好ましくは、フルオロアルキル基またはフルオロアリール基であり、最も好ましくは、トリフルオロメチル基、2, 2, 2ートリフルオロメチルをは、1, 1ーピス(トリフルオロメチル)ー2, 2, 2ートリフルオロメチル工チル基、3, 5ージフルオロフェニル基、3, 4, 5ートリフルオロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基である。

# [0041]

上記一般式 [3] における  $R^2$  は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表す。  $R^2$  における炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基が好ましく、一般式 [1] における  $L^1$  として説明したと同様の炭化水素基が用いられる。  $R^2$  におけるハロゲン化炭化水素基としては、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、(ハロゲン化アルキル)アリール基等が挙げられ、上記一般式 [2] の  $R^1$  における電子吸引性基の具体例として挙げたものと同様のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、(ハロゲン化アルキル)アリール基が用いられる。

# [0042]

上記一般式 [3] における R<sup>2</sup> として好ましくはハロゲン化炭化水素基であり 、さらに好ましくはフッ素化炭化水素基である。

#### [0043]

化合物(a)を具体的に例示すると、M<sup>1</sup> が亜鉛原子の場合の具体例としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛、ジノルマルブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジノルマルヘキシル亜鉛等のジアルキル亜鉛;ジフェニル亜鉛、ジナフチル亜鉛、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛等のジアリール亜鉛;ジ

アリル亜鉛等のジアルケニル亜鉛;ビス(シクロペンタジエニル) 亜鉛;塩化メチル亜鉛、塩化エチル亜鉛、塩化プロピル亜鉛、塩化ノルマルブチル亜鉛、塩化イソブチル亜鉛、塩化ノルマルヘキシル亜鉛、臭化メチル亜鉛、臭化エチル亜鉛、臭化プロピル亜鉛、臭化ノルマルブチル亜鉛、臭化イソブチル亜鉛、臭化ノルマルヘキシル亜鉛、よう化メチル亜鉛、よう化エチル亜鉛、よう化プロピル亜鉛、よう化ノルマルブチル亜鉛、よう化ノルマルヘキシル亜鉛、よう化ノルマルベキシル亜鉛等のハロゲン化アルキル亜鉛;ふっ化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、よう化亜鉛等のハロゲン化亜鉛等が挙げられる。

## [0044]

化合物(a)として好ましくは、ジアルキル亜鉛であり、さらに好ましくは、 ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛、ジノルマルブチル亜鉛、ジイソ ブチル亜鉛、またはジノルマルヘキシル亜鉛であり、特に好ましくはジメチル亜 鉛またはジエチル亜鉛である。

# [0045]

化合物(b)を具体例に例示すると、アミン類としては、ジ(フルオロメチル)アミン、ジ(クロロメチル)アミン、ジ(ブロモメチル)アミン、ジ(ヨードメチル)アミン、ビス(ジフルオロメチル)アミン、ビス(ジクロロメチル)アミン、ビス(ジブロモメチル)アミン、ビス(ジヨードメチル)アミン、ビス(トリブロモメチル)アミン、ビス(トリブロモメチル)アミン、ビス(トリブロモメチル)アミン、ビス(トリガロロメチル)アミン、ビス(トリブロモメチル)アミン、ビス(トリガロエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリフルオロエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリプロモエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリヨードエチル)アミン、ビス(2,2,3,3,3ーペンタクロロプロピル)アミン、ビス(2,2,3,3,3ーペンタブロモプロピル)アミン、ビス(2,2,3,3,3ーペンタブロモプロピル)アミン、ビス(2,2,3,3,3ーペンタブロモプロピル)アミン、ビス(2,2,3,3,3ーペンタブロモプロピル)アミン、ビス(2,2,2ートリフルオロー1ートリフルオロメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリブロモー1ートリブロロメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリブロモー1ートリブロモメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリヨードー1ートリゴロモメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリコードー1ートリブロモメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリコードー1ートリゴロモメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリコードー1ートリコードメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリコードー1ートリコードメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリコードー1ートリゴロモメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2ートリコードー1ートリコードメチルエチル)アミ

ン、ビス(1, 1ービス(トリフルオロメチル)ー2, 2, 2ートリフルオロエ チル) アミン、ビス(1,1ービス(トリクロロメチル)-2,2,2ートリク ロロエチル) アミン、ビス(1, 1ービス(トリプロモメチル)-2, 2, 2-トリブロモエチル)アミン、ビス(1,1-ビス(トリヨードメチル)-2,2 ,2-トリヨードエチル)アミン、ビス(2-フルオロフェニル)アミン、ビス **(3-フルオロフェニル)アミン、ビス(4-フルオロフェニル)アミン、ビス** (2-クロロフェニル) アミン、ビス(3-クロロフェニル) アミン、ビス(4 **ークロロフェニル)アミン、ビス(2ーブロモフェニル)アミン、ビス(3ーブ** ロモフェニル) アミン、ビス(4ーブロモフェニル) アミン、ビス(2ーヨード フェニル) アミン、ビス(3-ヨードフェニル) アミン、ビス(4-ヨードフェ ニル)アミン、ビス(2,6-ジフルオロフェニル)アミン、ビス(3,5-ジ フルオロフェニル) アミン、ビス(2,6-ジクロロフェニル) アミン、ビス( 3, 5-ジクロロフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジブロモフェニル) アミン 、ビス(3,5-ジブロモフェニル)アミン、ビス(2,6-ジヨードフェニル **)アミン、ビス(3,5-ジヨードフェニル)アミン、ビス(2,4,6-トリ** フルオロフェニル)アミン、ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)アミン、 ビス(2,4,6-トリブロモフェニル)アミン、ビス(2,4,6-トリヨー ドフェニル) アミン、ビス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) アミン、ビス **(3, 4, 5-トリクロロフェニル) アミン、ビス (3, 4, 5-トリブロモフ** ェニル) アミン、ビス(3,4,5-トリヨードフェニル) アミン、ビス(ペン タフルオロフェニル) アミン、ビス (ペンタクロロフェニル) アミン、ビス (ペ ンタブロモフェニル)アミン、ピス(ペンタヨードフェニル)アミン、ピス(2 **ー(トリフルオロメチル)フェニル)アミン、ビス(3-(トリフルオロメチル )フェニル)アミン、ビス(4-(トリフルオロメチル)フェニル)アミン、ビ** ス(2,6-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アミン、ビス(3,5-ジ( トリフルオロメチル)フェニル)アミン、ビス(2,4,6-トリ(トリフルオ ロメチル)フェニル)アミン、ビス(3,4,5-トリ(トリフルオロメチル) フェニル)アミン、ビス(2-シアノフェニル)アミン、(3-シアノフェニル **)アミン、ビス(4-シアノフェニル)アミン、ビス(2-ニトロフェニル)ア** 

ミン、ビス(3-二トロフェニル)アミン、ビス(4-二トロフェニル)アミン 等が挙げられる。また、窒素原子がリン原子に置換されたホスフィン化合物も同 様に例示することができる。それらホスフィン化合物は、上述の具体例のアミン をホスフィンに書き換えることによって表される化合物等である。

## [0046]

また化合物(b)の具体例としてアルコール類としては、フルオロメタノール 、クロロメタノール、ブロモメタノール、ヨードメタノール、ジフルオロメタノ ール、ジクロロメタノール、ジブロモメタノール、ジヨードメタノール、トリフ ルオロメタノール、トリクロロメタノール、トリブロモメタノール、トリヨード メタノール、2, 2, 2ートリフルオロエタノール、2, 2, 2ートリクロロエ タノール、2,2,2ートリブロモエタノール、2,2,2ートリヨードエタノ ール、2, 2, 3, 3, 3ーペンタフルオロプロパノール、2, 2, 3, 3, 3 ーペンタクロロプロパノール、2,2,3,3,3-ペンタブロモプロパノール 、2,2,3,3,3-ペンタヨードプロパノール、2,2,2-トリフルオロ ー1ートリフルオロメチルエタノール、2,2,2ートリクロロー1ートリクロ ロメチルエタノール、2,2,2ートリブロモー1ートリブロモメチルエタノー ル、2, 2, 2ートリヨード-1ートリヨードメチルエタノール、1, 1ービス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1, 1-ビス (トリクロロメチル)-2,2,2-トリクロロエタノール、1,1-ビス(ト リブロモメチル)-2,2,2-トリブロモエタノール、1,1-ビス(トリヨ ードメチル)-2,2,2-トリヨードエタノール等が挙げられる。また、酸素 原子が硫黄原子に置換されたチオール化合物も同様に例示することができる。そ れらチオール化合物は、上述の具体例のメタノールをメタンチオールに、エタノ ールをエタンチオールに、プロパノールをプロパンチオールに書き換えることに よって表される化合物等である。

#### [0047]

化合物(b)の具体例としてフェノール類としては、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2,4-ジフルオロフェノール、3,4-ジフルオロフェノール、3,

5-ジフルオロフェノール、2,4,6-トリフルオロフェノール、3,4,5 ートリフルオロフェノール、2,3,5,6-テトラフルオロフェノール、ペン タフルオロフェノール、2, 3, 5, 6ーテトラフルオロー4ートリフルオロメ チルフェノール、2,3,5,6ーテトラフルオロー4ーペンタフルオロフェニ ルフェノール、パーフルオロー1ーナフトール、パーフルオロー2ーナフトール 、2ークロロフェノール、3ークロロフェノール、4ークロロフェノール、2, 4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、3,4-ジクロロフェ ノール、3,5ージクロロフェノール、2,4,6ートリクロロフェノール、3 , 4, 5-トリクロロフェノール、2,3,5,6-テトラクロロフェノール、 ペンタクロロフェノール、2,3,5,6ーテトラクロロー4ートリクロロメチ ルフェノール、2,3,5,6ーテトラクロロー4ーペンタクロロフェニルフェ ノール、パークロロー1-ナフトール、パークロロー2-ナフトール、2-ブロ モフェノール、3ーブロモフェノール、4ーブロモフェノール、2,4ージブロ モフェノール、2,6ージブロモフェノール、3,4ージブロモフェノール、3 , 5-ジブロモフェノール、2,4,6-トリブロモフェノール、3,4,5-トリブロモフェノール、2,3,5,6-テトラブロモフェノール、ペンタブロ モフェノール、2,3,5,6ーテトラブロモー4ートリブロモメチルフェノー ル、2,3,5,6ーテトラブロモー4ーペンタブロモフェニルフェノール、パ ーブロモー1ーナフトール、パーブロモー2ーナフトール、2ーヨードフェノー ル、3-ヨードフェノール、4-ヨードフェノール、2,4-ジヨードフェノー ル、2,6-ジョードフェノール、3,4-ジョードフェノール、3,5-ジョ ードフェノール、2, 4, 6ートリヨードフェノール、3, 4, 5ートリヨード フェノール、2, 3, 5, 6ーテトラヨードフェノール、ペンタヨードフェノー ル、2,3,5,6ーテトラヨードー4ートリヨードメチルフェノール、2,3 **, 5, 6 ーテトラヨードー4 ーペンタヨードフェニルフェノール、パーヨードー 1ーナフトール、パーヨードー2ーナフトール、2-(トリフルオロメチル)フ** ェノール、3-(トリフルオロメチル)フェノール、4-(トリフルオロメチル **)フェノール、2,6ービス(トリフルオロメチル)フェノール、3,5ービス** (トリフルオロメチル)フェノール、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル

)フェノール、3, 4, 5ートリス(トリフルオロメチル)フェノール、2ーシアノフェノール、3ーシアノフェノール、4ーシアノフェノール、2ーニトロフェノール、3ーニトロフェノール、4ーニトロフェノール等が挙げられる。また、酸素原子が硫黄原子に置換されたチオフェノール化合物も同様に例示することができる。それらチオフェノール化合物は、上述の具体例のフェノールをチオフェノールに書き換えることによって表される化合物等である。

## [0048]

化合物(b)として好ましくは、アミン類としては、ビス(トリフルオロメチ ル) アミン、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル) アミン、ビス(2,2, 3, 3, 3ーペンタフルオロプロピル) アミン、ビス(2, 2, 2ートリフルオ ロー1ートリフルオロメチルエチル)アミン、ビス(1,1ービス(トリフルオ ロメチル) - 2, 2, 2 - トリフルオロエチル) アミン、またはビス (ペンタフ ルオロフェニル)アミン、アルコール類としては、トリフルオロメタノール、2 **, 2, 2 ートリフルオロエタノール、 2, 2, 3, 3, 3 ーペンタフルオロプロ パノール、2,2,2ートリフルオロー1ートリフルオロメチルエタノール、ま** たは1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2,2,2ートリフルオロエタノー ル、フェノール類としては、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール 、4-フルオロフェノール、2,6-ジフルオロフェノール、3,5-ジフルオ ロフェノール、2,4,6ートリフルオロフェノール、3,4,5ートリフルオ ロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2-(トリフルオロメチル)フェノ ール、3-(トリフルオロメチル)フェノール、4-(トリフルオロメチル)フ ェノール、2,6ーピス(トリフルオロメチル)フェノール、3,5ービス(ト リフルオロメチル)フェノール、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フ ェノール、または3, 4, 5ートリス(トリフルオロメチル)フェノールである

# [0049]

化合物(b)としてより好ましくは、ビス(トリフルオロメチル)アミン、ビス(ペンタフルオロフェニル)アミン、トリフルオロメタノール、2,2,2ートリフルオロー1ートリフルオロメチルエタノール、1,1ービス(トリフルオ

ロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、4-(トリフルオロフェノール、4-(トリフルオロメチル) フェノール、2, 6-ピス(トリフルオロメチル) フェノール、2, 6-ピス(トリフルオロメチル) フェノール、または2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル) フェノールであり、さらに好ましくは、3, 5-ジフルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、4-ル、ペンタフルオロフェノール、または1, 1-ピス(トリフルオロメチル) 1-2, 1-2, 1-2-トリフルオロエタノールである。

## [0050]

化合物(c)として好ましくは、水、硫化水素、アルキルアミン、アリールア ミン、アラルキルアミン、ハロゲン化アルキルアミン、ハロゲン化アリールアミ ン、または(ハロゲン化アルキル)アリールアミンであり、さらに好ましくは、 水、硫化水素、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピ ルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン 、イソブチルアミン、n-ペンチルアミン、ネオペンチルアミン、イソペンチル アミン、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、n-デシルアミン、n-ド デシルアミン、nーペンタデシルアミン、n-エイコシルアミン、アリルアミン 、シクロペンタジエニルアミン、アニリン、2-トリルアミン、3-トリルアミ ン、4-トリルアミン、2,3-キシリルアミン、2,4-キシリルアミン、2 ,5-キシリルアミン、2,6-キシリルアミン、3,4-キシリルアミン、3**,5-キシリルアミン、2,3,4-トリメチルアニリン、2,3,5-トリメ** チルアニリン、2,3,6ートリメチルアニリン、2,4,6ートリメチルアニ リン、3,4,5-トリメチルアニリン、2,3,4,5-テトラメチルアニリ **ン、2,3,4,6ーテトラメチルアニリン、2,3,5,6ーテトラメチルア** ニリン、ペンタメチルアニリン、エチルアニリン、n-プロピルアニリン、イソ プロピルアニリン、n-ブチルアニリン、sec-ブチルアニリン、tert-ブチルアニリン、n-ペンチルアニリン、ネオペンチルアニリン、n-ヘキシル アニリン、n-オクチルアニリン、n-デシルアニリン、n-ドデシルアニリン

、n-テトラデシルアニリン、ナフチルアミン、アントラセニルアミン、

[0051]

ベンジルアミン、(2-メチルフェニル)メチルアミン、(3-メチルフェニル )メチルアミン、(4-メチルフェニル)メチルアミン、(2,3-ジメチルフ ェニル) メチルアミン、(2, 4 - ジメチルフェニル) メチルアミン、(2, 5 ージメチルフェニル)メチルアミン、(2,6ージメチルフェニル)メチルアミ ン、(3,4-ジメチルフェニル)メチルアミン、(3,5-ジメチルフェニル **)メチルアミン、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチルアミン、(2,3 , 5ートリメチルフェニル) メチルアミン、(2, 3, 6ートリメチルフェニル** )メチルアミン、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチルアミン、(2,4 **,6-トリメチルフェニル)メチルアミン、(2,3,4,5-テトラメチルフ** ェニル) メチルアミン、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル) メチルアミ ン、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチルアミン、(ペンタメチル フェニル)メチルアミン、(エチルフェニル)メチルアミン、(nープロピルフ ェニル)メチルアミン、(イソプロピルフェニル)メチルアミン、(n-ブチル フェニル)メチルアミン、(sec-ブチルフェニル)メチルアミン、(ter t-ブチルフェニル)メチルアミン、(n-ペンチルフェニル)メチルアミン、 (ネオペンチルフェニル)メチルアミン、(n-ヘキシルフェニル)メチルアミ ン、(n-オクチルフェニル)メチルアミン、(n-デシルフェニル)メチルア ミン、(n-テトラデシルフェニル)メチルアミン、ナフチルメチルアミン、ア ントラセニルメチルアミン、フルオロメチルアミン、クロロメチルアミン、ブロ モメチルアミン、ヨードメチルアミン、ジフルオロメチルアミン、ジクロロメチ ルアミン、ジブロモメチルアミン、ジヨードメチルアミン、トリフルオロメチル アミン、トリクロロメチルアミン、トリブロモメチルアミン、トリヨードメチル アミン、2,2,2ートリフルオロエチルアミン、2,2,2ートリクロロエチ ルアミン、2, 2, 2ートリブロモエチルアミン、2, 2, 2ートリヨードエチ ルアミン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアミン、2, 2, 3, 3,3-ペンタクロロプロピルアミン、2,2,3,3,3-ペンタブロモプロ ピルアミン、2, 2, 3, 3, 3ーペンタヨードプロピルアミン、2, 2, 2トリフルオロー1ートリフルオロメチルエチルアミン、2, 2, 2ートリクロロー1ートリクロロメチルエチルアミン、2, 2, 2ートリブロモー1ートリブロモメチルエチルアミン、2, 2, 2ートリヨードー1ートリヨードメチルエチルアミン、1, 1ーピス(トリフルオロメチル)ー2, 2, 2ートリフルオロエチルアミン、1, 1ーピス(トリクロロメチル)ー2, 2, 2ートリクロロエチルアミン、1, 1ーピス(トリブロモメチル)ー2, 2, 2ートリブロモエチルアミン、1, 1ーピス(トリヨードメチル)ー2, 2, 2ートリヨードエチルアミン、1, 1ーピス(トリヨードメチル)ー2, 2, 2ートリヨードエチルアミン、

## [0052]

2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2-ク ロロアニリン、3ークロロアニリン、4ークロロアニリン、2ープロモアニリン 、3-ブロモアニリン、4-ブロモアニリン、2-ヨードアニリン、3-ヨード アニリン、4-ヨードアニリン、2,6-ジフルオロアニリン、3,5-ジフル オロアニリン、2,6-ジクロロアニリン、3,5-ジクロロアニリン、2,6 ージブロモアニリン、3,5-ジブロモアニリン、2,6-ジヨードアニリン、 3,5-ジヨードアニリン、2,4,6-トリフルオロアニリン、2,4,6-トリクロロアニリン、2,4,6ートリブロモアニリン、2,4,6ートリヨー ドアニリン、3,4,5ートリフルオロアニリン、3,4,5ートリクロロアニ リン、3,4,5-トリブロモアニリン、3,4,5-トリヨードアニリン、ペ ンタフルオロアニリン、ペンタクロロアニリン、ペンタブロモアニリン、ペンタ ヨードアニリン、2-(トリフルオロメチル)アニリン、3-(トリフルオロメ **チル)アニリン、4-(トリフルオロメチル)アニリン、2,6-ジ(トリフル** オロメチル) アニリン、3,5ージ(トリフルオロメチル)アニリン、2,4, 6ートリ(トリフルオロメチル)アニリン、または3,4,5ートリ(トリフル オロメチル)アニリンである。

# [0053]

化合物(c)としてより好ましくは、水、硫化水素、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、イソブチルアミン、n-オクチルアミ

ン、アニリン、2,6-キシリルアミン、2,4,6-トリメチルアニリン、ナ フチルアミン、アントラセニルアミン、ベンジルアミン、トリフルオロメチルア ミン、ペンタフルオロエチルアミン、パーフルオロプロピルアミン、パーフルオ ロブチルアミン、パーフルオロペンチルアミン、パーフルオロヘキシルアミン、 パーフルオロオクチルアミン、パーフルオロドデシルアミン、パーフルオロペン タデシルアミン、パーフルオロエイコシルアミン、2 -フルオロアニリン、3 -フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2,6-ジフルオロアニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、2,4,6-トリフルオロアニリン、3,4,5-ト リフルオロアニリン、ペンタフルオロアニリン、2-(トリフルオロメチル)ア ニリン、3-(トリフルオロメチル)アニリン、4-(トリフルオロメチル)ア ニリン、2,6-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、3,5-ビス(トリフ ルオロメチル) アニリン、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル) アニリン 、または3,4,5ートリス(トリフルオロメチル)アニリンであり、特に好ま しくは、水、トリフルオロメチルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフル オロオクチルアミン、パーフルオロペンタデシルアミン、2-フルオロアニリン 、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2,6-ジフルオロアニリン 、3,5ージフルオロアニリン、2,4,6ートリフルオロアニリン、3,4, 5-トリフルオロアニリン、ペンタフルオロアニリン、2-(トリフルオロメチ ル) アニリン、3-(トリフルオロメチル) アニリン、4-(トリフルオロメチ ル) アニリン、2, 6ーピス(トリフルオロメチル) アニリン、3, 5ーピス( 「トリフルオロメチル)アニリン、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)ア ニリン、または3,4,5-トリス(トリフルオロメチル)アニリンであり、も っとも好ましくは水またはペンタフルオロアニリンである。

[0054]

粒子(d)としては一般に担体として用いられているものが好ましく使用され、粒径の整った、多孔性の物質が好ましく、無機物質または有機ポリマーが好適に使用され、無機物質がより好適に使用される。

粒子(d)としては、得られるポリマーの粒径分布の観点から、粒子(d)の 粒径の体積基準の幾何標準偏差として好ましくは2.5以下、より好ましくは2 . 0以下、さらに好ましくは1. 7以下である。

[0055]

粒子(d)として用いられ得る無機物質の例としては、無機酸化物やマグネシウム化合物等が挙げられ、粘土や粘土鉱物等も支障無ければ使用可能である。これらは混合して用いてもかまわない。

無機酸化物の具体例としては、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、MgO、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、CaO、ZnO、BaO、 $ThO_2$ 等、およびこれらの混合物、例えば、 $SiO_2$ -MgO、 $SiO_2$ - $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ - $TiO_2$ 、 $SiO_2$ - $V_2O_3$ 、 $SiO_2$ - $Cr_2O_3$ 、 $SiO_2$ - $TiO_2$ -MgOなどを例示することができる。これらの無機酸化物の中では、 $SiO_2$ および/または $Al_2O_3$ が好ましく、特にシリカが好ましい。なお、上記無機酸化物には少量の $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $Al_2$  ( $SO_4$ )  $_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $KNO_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Li_2O$ 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有してもかまわない。

## [0056]

マグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム;メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド;フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウム、nーオクトキシマグネシウム、プロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、nーオクトキシマグネシウム、2ーエチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム;フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム;ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。

これらの中で好ましくは、ハロゲン化マグネシウムまたはアルコキシマグネシウムであり、さらに好ましくは塩化マグネシウムまたはブトキシマグネシウムである。

## [0057]

粘土または粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ 粘土、アロフェン、ヒシンゲル石、バイロフィライト、タルク、ウンモ群、モン モリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオ リナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。

これらの中で好ましくは、スメクタイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、 ラポナイト、サポナイトであり、さらに好ましくはモンモリロナイト、ヘクトラ イトである。

## [0058]

これらの無機物質のうちでは、無機酸化物が好適に用いられる。

これらの無機物質は、乾燥し実質的に水分が除去されていることが好ましく、加熱処理により乾燥させたものが好ましい。加熱処理は通常、目視で水分を確認できない無機物質について温度100~1,500℃で、好ましくは100~1,000℃で、さらに好ましくは200~800℃で実施される。その加熱時間は特に限定されるものではないが、好ましくは10分間~50時間、より好ましくは1時間~30時間である。さらに加熱中、例えば、乾燥した不活性ガス(例えば、窒素またはアルゴン等)を一定の流速で流通させる方法、あるいは、減圧する方法等も挙げられるが、その方法に限定されるものではない。

## [0059]

無機物質の平均粒子径として好ましくは、 $5\sim1000\,\mu$  mであり、より好ましくは $10\sim500\,\mu$  m、さらに好ましくは $10\sim100\,\mu$  mである。細孔容量として好ましくは $0.1\,m$  l / g以上、より好ましくは $0.3\sim10\,m$  l / gである。比表面積として好ましくは、 $10\sim1000\,m^2$  / g、より好ましくは $10\sim500\,m^2$  / gである。

## [0060]

粒子(d)として用いられ得る有機ポリマーとしては、どの有機ポリマーを用いても良く、また複数種の有機ポリマーを混合物として用いても構わない。有機ポリマーとしては、活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基を有する重合体が好ましい。

## [0061]

活性水素を有する官能基としては、活性水素を有しておれば特に制限はなく、 具体例としては1級アミノ基、2級アミノ基、イミノ基、アミド基、ヒドラジド 基、アミジノ基、ヒドロキシ基、ヒドロペルオキシ基、カルボキシル基、ホルミ ル基、カルバモイル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、チオ ール基、チオホルミル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、インダ ゾリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。好ましくは、1級アミノ基、2級ア ミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドロキシ基、ホルミル基、カルボキ シル基、スルホン酸基またはチオール基である。特に好ましくは、1級アミノ基 、2級アミノ基、アミド基またはヒドロキシ基である。なお、これらの基はハロ ゲン原子や炭素原子数1~20の炭化水素基で置換されていてもよい。

## [0062]

非プロトン供与性のルイス塩基性官能基としては、活性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基であれば特に制限はなく、具体例としてはピリジル基、N-置換イミダゾリル基、N-置換インダゾリル基、ニトリル基、アジド基、N-置換イミノ基、N,Nー置換アミノオキシ基、N,N,Nー置換ヒドラジノ基、ニトロメ基、ニトロオキシ基、フリル基、カルボニル基、チオカルボニル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、N,Nー置換カルバモイル基、チオアルコキシ基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、置換スルホン酸基等が挙げられる。好ましくは、複素環基であり、さらに好ましくは、酸素原子および/または窒素原子を環内に有する芳香族複素環基である。特に好ましくは、ピリジル基、Nー置換イミダゾリル基、Nー置換インダゾリル基であり、最も好ましくはピリジル基である。なお、これらの基はハロゲン原子や炭素原子数1~20の炭化水素基で置換されていてもよいの基はハロゲン原子や炭素原子数1~20の炭化水素基で置換されていてもよい

## [0063]

かかる活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能 基の量は特に限定されないが、好ましくは、重合体単位グラム当りの官能基のモ ル量として 0. 01~50mmol/gであり、より好ましくは 0. 1~20m mol/gである。

[0064]

かかる官能基を有する重合体は、例えば、活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基と1個以上の重合性不飽和基とを有するモノマーを単独重合することにより、またはこれと重合性不飽和基を有する他のモノマーとを共重合することにより得ることができる。このときさらに2個以上の重合性不飽和基を有する架橋重合性モノマーをもいっしょに共重合することが好ましい。

[0065]

かかる活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能 基と1個以上の重合性不飽和基を有するモノマーとしては、上記の活性水素を有 する官能基と1個以上の重合性不飽和基を有するモノマー、あるいは、上記の活 性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基と1個以上の重合性不飽和 基を有するモノマーを挙げることができる。かかる重合性不飽和基の例としては 、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、エチン基等のアルキニル基等が挙げら れる。

活性水素を有する官能基と1個以上の重合性不飽和基を有するモノマーの例としては、ビニル基含有1級アミン、ビニル基含有2級アミン、ビニル基含有アミド化合物、ビニル基含有ヒドロキシ化合物を挙げることができる。具体例としては、N-(1-エテニル)アミン、N-(2-プロペニル)アミン、N-(1-エテニル)-N-メチルアミン、N-(2-プロペニル)-N-メチルアミン、1-エテニルアミド、2-プロペニルアミド、N-メチルー(1-エテニル)アミド、N-メチルー(2-プロペニル)アミド、N-メチルー(2-プロペニル)アミド、ビニルアルコール、2-プロペン-1-オール、3-ブテン-1-オール等が挙げられる。

活性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基と1個以上の重合性不 飽和基を有するモノマーの具体例としては、ビニルピリジン、ビニル(N-置換 )イミダゾール、ビニル(N-置換)インダゾールを挙げることができる。

[0066]

重合性不飽和基を有する他のモノマーとしては、エチレン、αーオレフィン、

芳香族ビニル化合物等が例示され、具体例としては、エチレン、プロピレン、1 ープテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、スチレンなどが挙げられ る。好ましくはエチレンまたはスチレンである。これらのモノマーは2種以上を 用いても良い。

また、2個以上の重合性不飽和基を有する架橋重合性モノマーの具体例として は、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0067]

有機ポリマーの平均粒子径として好ましくは、 $5\sim1000\,\mu$  mであり、より好ましくは $10\sim500\,\mu$  mである。細孔容量として好ましくは、 $0.1\,m1/g$  g以上、より好ましくは $0.3\sim10\,m1/g$  である。比表面積として好ましくは、 $10\sim1000\,m^2/g$ 、より好ましくは $50\sim500\,m^2/g$ である。

[0068]

これらの有機ポリマーは、乾燥し実質的に水分が除去されていることが好ましく、加熱処理により乾燥させたものが好ましい。加熱処理は通常、目視で水分を確認できない有機ポリマーについて温度30~400℃で、好ましくは50~200℃で、さらに好ましくは70~150℃で実施される。その加熱時間は特に限定されるものではないが、好ましくは30分間~50時間、より好ましくは1時間~30時間である。さらに加熱中、例えば、乾燥した不活性ガス(例えば、窒素またはアルゴン等)を一定の流速で流通させる方法、あるいは、減圧する方法等も挙げられるが、その方法に限定されるものではない。

[0069]

(a)、(b)、(c)および(d)を接触させる順序としては特に限定されることはなく、以下の順序等が挙げられる。

<1>(a)と(b)との接触物と、(c)とを接触させて得られる接触物と(d)とを接触させる。

<2>(a) と(b) との接触物と、(d) とを接触させて得られる接触物と(c) とを接触させる。

<3>(a)と(c)との接触物と、(b)とを接触させて得られる接触物と(d)とを接触させる。

#### 特2001-297052

- <4>(a)と(c)との接触物と、(d)とを接触させて得られる接触物と(b)とを接触させる。
- <5>(a)と(d)との接触物と、(b)とを接触させて得られる接触物と(c)とを接触させる。
- <6>(a)と(d)との接触物と、(c)とを接触させて得られる接触物と(
- <7>(b)と(c)との接触物と、(a)とを接触させて得られる接触物と(d)とを接触させる。
- <8>(b)と(c)との接触物と、(d)とを接触させて得られる接触物と(a)とを接触させる。
- <9>(b)と(d)との接触物と、(a)とを接触させて得られる接触物と(c)とを接触させる。
- <10>(b)と(d)との接触物と、(c)とを接触させて得られる接触物と(a)とを接触させる。
- <11>(c)と(d)との接触物と、(a)とを接触させて得られる接触物と(b)とを接触させる。
- <12>(c)と(d)との接触物と、(b)とを接触させて得られる接触物と(a)とを接触させる。

接触順序として好ましくは上記の<1>、<2>、<11>または<12>である

#### [0070]

b)とを接触させる。

このような接触処理は不活性気体雰囲気下で実施するのが好ましい。処理温度は通常-100~300℃であり、好ましくは-80~200℃である。処理時間は通常1分間~200時間であり、好ましくは10分間~100時間である。また、このような処理は溶媒を用いてもよく、用いることなくこれらの化合物を直接処理してもよい。

#### [0071]

溶媒としては、その溶媒を使用するときに接触させる成分のそれぞれや接触させて得られる接触物と反応しない溶媒が通常用いられる。上述のように、段階的

に各成分を接触させる場合には、例えば上記(a)と反応するような溶媒であっ ても、上記(a)と他の成分とが接触して得られた接触物はもはや該溶媒とは反 応しないときがあり、そのようなときには、該接触物をひとつの成分とする接触 操作の際の溶媒として該溶媒を用いることができる。以下に溶媒を例示するが、 このように適宜使い分ければよい。使用され得る溶媒を例示すると、脂肪族炭化 水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒などの非極性溶媒、またはハロゲン化物溶媒、エ ーテル系溶媒、アルコール系溶媒、フェノール系溶媒、カルボニル系溶媒、リン 酸誘導体、ニトリル系溶媒、ニトロ化合物、アミン系溶媒、硫黄化合物などの極 性溶媒が挙げられる。具体例としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、 オクタン、2,2,4ートリメチルペンタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水 素溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタ ン、ジクロロジフルオロメタンクロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2 ージブロモエタン、1, 1, 2ートリクロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン 、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、o-ジクロロベン ゼン等のハロゲン化物溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロ ピルエーテル、ジーn-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチル-エーテル **- アニソール、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メ** トキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテ ル系溶媒、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1 ーブタノール、2ーブタノール、2-メチルー1-プロパノール、3-メチルー **1ーブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコー** ル、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール 、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等のアルコール 系溶媒、フェノール、p – クレゾール等のフェノール系溶媒、アセトン、エチル メチルケトン、シクロヘキサノン、無水酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エ チレン、炭酸プロピレン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルア セトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のカルボニル系溶媒、ヘキサメチル リン酸トリアミド、リン酸トリエチル等のリン酸誘導体、アセトニトリル、プロ ピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、ニトロ

メタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、ピリジン、ピペリジン、モルホリン 等のアミン系溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物が挙げら れる。

# [0072]

(a)、(b)および(c)を接触させて得られる接触物(e)と、粒子(d)とを接触させる場合、つまり上記の<1>、<3>、<7>の場合において、接触物(e)を製造する際の溶媒(s 1)としては、上記の脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒またはエーテル系溶媒が好ましい。

## [0073]

一方、接触物(e)と粒子(d)とを接触させる際の溶媒(s2)としては極 性溶媒が好ましい。溶媒の極性を表す指標としては、 $E_T^{N}$ 値(C. Reicha rdt, "Solvents and Solvents Effects n Organic Chemistry", 2nd ed., VCH V erlag (1988).)等が知られており、0.8 $\ge E_T^N \ge 0$ .1を満足 する溶媒が特に好ましい。かかる極性溶媒を例示するとジクロロメタン、ジクロ ロジフルオロメタンクロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブロモ エタン、1, 1, 2ートリクロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン、テトラク ロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、oージクロロベンゼン、ジメ チルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジーn-ブチルエ ーテル、メチルーtertーブチルエーテル、アニソール、1,4ージオキサン 、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒ ドロフラン、テトラヒドロピラン、メタノール、エタノール、1ープロパノール 、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロ パノール、3-メチルー1-ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコ ール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、 **2-エトキシエタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ア** セトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン、無水酢酸、酢酸エチル、酢酸 ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルリン酸

トリアミド、リン酸トリエチル、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノ ニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、エチレンジアミン 、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が 挙げられる。溶媒( s 2 )としてさらに好ましくはジメチルエーテル、ジエチル エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジーn-ブチルエーテル、メチルーter t-ブチルエーテル、アニソール、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエ **タン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒド** ロピラン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1 ーブタノール、2ーブタノール、2-メチルー1-プロパノール、3-メチルー **1-ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコー** ル、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール 、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコールであり、特に好ましくは ジーn-ブチルエーテル、メチルーtert-ブチルエーテル、1,4-ジオキ サン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1ーブタノール、2ーブタノール、2ーメチルー1ープロパノー ル、3-メチル-1-ブタノールまたはシクロヘキサノールであり、最も好まし くはテトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、1-プロパノールまたは2 ープロパノールである。

# [0074]

また、前記溶媒(s 2)としては、これら極性溶媒と炭化水素溶媒との混合溶媒を用いることもできる。炭化水素溶媒としては上に例示した脂肪族炭化水素溶媒を 棋や芳香族炭化水素溶媒が用いられる。極性溶媒と炭化水素溶媒との混合溶媒を 具体的に例示すると、ヘキサン/メタノール混合溶媒、ヘキサン/エタノール混合溶媒、ヘキサン/1ープロパノール混合溶媒、ヘプタン/エタノール混合溶媒、ヘプタン/メタノール混合溶媒、ヘプタン/エタノール混合溶媒、ヘプタン/エタノール混合溶媒、トルエン/メタノール混合溶媒、トルエン/エタノール混合溶媒、トルエン/1ープロパノール混合溶媒、トルエン/1ープロパノール混合溶媒、トルエン/1ープロパノール混合溶媒、キシレン/メタノール混合溶媒、キシレン/エタノール混合溶媒、キシレン/1ープロパノール混

合溶媒、キシレン/2ープロパノール混合溶媒等を例示することができる。好ましくはヘキサン/メタノール混合溶媒、ヘキサン/エタノール混合溶媒、ヘプタン/メタノール混合溶媒、トルエン/メタノール混合溶媒、トルエン/メタノール混合溶媒、トルエン/エタノール混合溶媒、キシレン/メタノール混合溶媒、キシレン/エタノール混合溶媒、キシレン/エタノール混合溶媒である。さらに好ましくはヘキサン/メタノール混合溶媒、ヘキサン/エタノール混合溶媒、トルエン/メタノール混合溶媒またはトルエン/エタノール混合溶媒である。最も好ましくはトルエン/エタノール混合溶媒である。

トルエン/エタノール混合溶媒における、エタノール分率の好ましい範囲は10~50体積%であり、さらに好ましくは15~30体積%である。

[0075]

(a)、(b) および(c) を接触させて得られる接触物(e)と、(d)とを接触させる方法、つまり上記の<1>、<3>、<7>の場合において、溶媒(s1) および溶媒(s2) として、共に炭化水素溶媒を用いることもできるが、この場合(a)、(b) および(c) を接触させた後、得られた接触物(e)と粒子(d)とを接触させるまでの時間間隔は短い方が好ましい。時間間隔として好ましくは $0\sim5$ 時間であり、さらに好ましくは $0\sim3$ 時間であり、最も好ましくは $0\sim1$ 時間である。また、接触物(e)と粒子(d)とを接触させる際の温度は、通常-100 $\sim40$  $\sim5$ 0、好ましくは-20 $\sim200$  $\sim5$ 0、最も好ましくは-10 $\sim6$ 0、好ましくは-20 $\sim6$ 0  $\sim6$ 0

[0076]

上記の<2>、<5>、<6>、<8>、<9>、<10>、<11>、<12>の場合、上記の非極性溶媒、極性溶媒いずれも使用することができるが、非極性溶媒がより好ましい。というのも、(a)と(c)との接触物や、(a)と(b)との接触物と(c)とが接触した接触物は一般的に非極性溶媒に対し溶解性が低いので、これら接触物が生成する時に反応系内に(d)が存在する場合、生成した接触物が非極性溶媒中に存在するより(d)の表面に析出する方が安定であるため、より固定化されやすくなると考えられるため好ましい。

[0077]

上記(a)、(b)、(c)各化合物の使用量は特に制限はないが、各化合物の使用量のモル比率を(a):(b):(c)=1:y:zのモル比率とすると、yおよびzが下記式(1)を実質的に満足することが好ましい。

 $\mid m - y - 2z \mid \leq 1 \tag{1}$ 

(上記式(1)において、mはM1 の原子価を表す。)

上記式(1)におけるyとして好ましくは0.01~1.99の数であり、より好ましくは0.10~1.80の数であり、さらに好ましくは0.20~1.50の数であり、最も好ましくは0.30~1.00の数であり、また上記式(1)におけるzの同様の好ましい範囲は、m、yおよび上記式(1)によって決定される。

[0078]

実際の各化合物の接触処理においては、仮に完全に上記式(1)を満足するよう各化合物の使用を企図しても、微妙に使用量は変動してしまうことがあり、また未反応で残存してしまう化合物の量等を考慮して適宜使用量を若干増減させることは通常行われることである。ここでいう"式(1)を実質的に満足する"とは、完全に上記式(1)を満足せずとも、上記式(1)を満足するモル比率で各化合物を接触させて得られるような目的物を得ようと企図する場合は含むことを意味する。

[0079]

改質された粒子(I)の調製において、(a)に対して使用する(d)の量としては、(a)と(d)との接触により得られる粒子に含まれる(a)に由来する典型金属原子が、得られる粒子1gに含まれる典型金属原子のモル数にして、0.1mmo1以上となる量であることが好ましく、0.5~20mmo1となる量であることがより好ましいので、該範囲になるように適宜決めればよい。

[0080]

上記のような接触処理の後、反応をより進行させるため、加熱することも好ま しく行われる。加熱に際しては、より高温とするためより沸点の高い溶媒を使用 することが好ましく、そのために接触処理に用いた溶媒を他のより沸点の高い溶 媒に置換してもよい。

# [0081]

改質された粒子(I)としては、このような接触処理の結果、原料である(a)、(b)、(c)および/または(d)が未反応物として残存していてもよい。しかし、付加重合体粒子の形成を伴う重合に適用する場合、予め未反応物を除去する洗浄処理を行った方が好ましい。その際の溶媒は、接触時の溶媒と同一でも異なっていても良い。

#### [0082]

また、このような接触処理や洗浄処理の後、生成物から溶媒を留去し、その後25  $\mathbb{C}$ 以上の温度で減圧下1 時間 $\sim 24$  時間乾燥を行うことが好ましい。より好ましくは40  $\mathbb{C}\sim 200$   $\mathbb{C}$  の温度で1 時間 $\sim 24$  時間、さらに好ましくは60  $\mathbb{C}\sim 200$   $\mathbb{C}$  の温度で1 時間、特に好ましくは60  $\mathbb{C}\sim 160$   $\mathbb{C}$  の温度で1 8時間、最も好ましくは80  $\mathbb{C}\sim 160$   $\mathbb{C}$  の温度で1 8時間乾燥を行うことが好ましい。

## [0083]

(II) アルミノキサン(e)および粒子(d)を接触させて得られる改質された 粒子。

改質された粒子(II)の調整に用いられるアルミノキサン(e)としては、一般式 $\{-A1(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサンおよび/または一般式  $E^3\{-A1(E^3)-O-\}_cA1E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサンが好ましく用いられる。

 $E^1$ 、 $E^2$ 、または $E^3$ における炭化水素基としては、炭素数  $1 \sim 8$  の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

#### [0084]

上記 $E^2$ 、 $E^3$ の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、 イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオ ペンチル基等のアルキル基を例示することができる。 b は 2 以上の整数であり、 c は 1 以上の整数である。好ましくは、  $E^2$  および  $E^3$  はメチル基、またはイソブチル基であり、 b は  $2\sim4$  0 、 c は  $1\sim4$  0 である。

#### [0085]

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を適当な有機溶媒(ベンゼン、トルエン、脂肪族炭化水素など)に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)に結晶水を含んでいる金属塩(例えば、硫酸銅水和物など)を接触させて作る方法が例示できる。このような方法で得られたアルミノキサンは通常、環状のアルミノキサンと線状のアルミノキサンとの混合物となっていると考えられる。

## [0086]

アルミノキサン(e)と粒子(d)は任意の方法により接触させ改質された粒子(II)を製造することができる。具体的には粒子(d)を溶媒中に分散させ、そこへアルミノキサン(e)を添加することにより製造される。

この場合の溶媒は、上記記載のいずれの溶媒も用いることができ、アルミノキサン(e)と反応しないものが好ましく、アルミノキサン(e)を溶解させる溶媒がより好ましい。具体的にはベンゼンやトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒またはヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒が好ましく、トルエンまたはキシレンが更に好ましい。

## [0087]

接触させる温度、時間は任意に取ることが出来るが、温度は通常-100° 200°、好ましくは-50° -150°、更に好ましくは-20° -120° である。特に反応初期は発熱を抑えるために低温で反応させるのが好ましい。接触させる量は、任意に選ぶことが出来るが、粒子(d)の単位グラム当たりアルミノキサン(e)をアルミニウム原子換算で通常0.01~100mmo1、好ましくは0.1~20mmo1、更に好ましくは1~10mmo10.

#### [0088]

(III) アルミノキサン(e)、粒子(d) および遷移金属成分(f) を接触させて得られる改質された粒子。

改質された粒子(III)は、改質された粒子(II)の調製時にさらに遷移金属成分(f)を用いて得られるものである。

遷移金属成分(f)としては、後に述べる第3~11族もしくはランタノイド 系列の遷移金属化合物が用いられる。

## [0089]

アルミノキサン(e)、粒子(d)および遷移金属成分(f)の接触は任意の方法により実施され、改質された粒子(III)が製造される。その際、溶媒を使用するのが好ましく、該溶媒としては上記記載のいずれの溶媒も用いることができ、アルミノキサン(e)および遷移金属成分(f)と反応しないものが好ましく、アルミノキサン(e)および遷移金属成分(f)を溶解させる溶媒がより好ましい。具体的にはトルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素溶媒またはヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒が好ましく、トルエンまたはキシレンが更に好ましい。

#### [0090]

接触させる温度、時間は任意に取ることが出来るが、温度は通常-100C~200C、好ましくは-50C~150C、更に好ましくは-20C~120C である。特に反応初期は発熱を抑えるために低温で反応させるのが好ましい。接触させる量は、任意に選ぶことが出来るが、粒子(d)の単位グラム当たりアルミノキサン(e)をアルミニウム原子換算で通常0.01~100mmo1、好ましくは0.1~20mmo1、更に好ましくは1~10mmo1である。また、粒子(d)の単位グラム当たり遷移金属成分(f)を遷移金属原子換算で通常0.1~1000µmo1、好ましくは1~500µmo1、更に好ましくは10~200µmo1である。

#### [0091]

本発明で製造される均一系固体触媒成分は、必要な他の触媒成分と接触させる ことにより付加重合用触媒を得ることができる。

均一系固体触媒成分に遷移金属成分が含まれない場合は、必要な他の成分とし

て遷移金属成分が通常挙げられる。また、その場合に、さらに有機金属成分も併用したほうが好ましい。例えば、上記(I)または上記(II)の改質された粒子を用いて得られる付加重合用触媒としては、上記(I)または上記(II)の改質された粒子(A)、および第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)を接触させて得られる付加重合用触媒、並びに、上記(I)または上記(II)の改質された粒子(A)、第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)および下記のアルミニウム化合物(C)を接触させて得られる付加重合用触媒が挙げられる。

- (C) 下記 (C1) ~ (C3) から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物
- (C1) 一般式  $E_{a}^{1}A1Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物
- (C 2)一般式  $\{-A\ 1\ (E^2)\ -O\ -\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン
- (C3)一般式  $E^3$  {-A1 ( $E^3$ ) -O-}  $_cA1E^3$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 $E^1$ 、 $E^2$ 、および $E^3$ は、それぞれ炭化水素基であり、全ての $E^1$ 、全ての $E^2$ および全ての $E^3$ は同じであっても異なっていても良い。 Zは水素原子またはハロゲン原子を表し、全てのZは同じであっても異なっていても良い。 a は 0 < a  $\leq$  3 を満足する数を、 b は 2 以上の整数を、 c は 1 以上の整数を表す。)

#### [0092]

また、均一系固体触媒成分に遷移金属成分が含まれている場合には、必要な他の成分として有機金属成分が通常挙げられる。例えば、上記(III)の改質された粒子(A)、および上記のアルミニウム化合物(C)を接触させて得られる付加重合用触媒が挙げられる。

なお、本発明で製造される均一系固体触媒は、そのままで付加重合用触媒として用いられるが、有機金属成分を併用することにより、より好ましい付加重合用 触媒を得ることができる。例えば、上記(III)の改質された粒子はそのままで 付加重合用触媒としても用いられるが、上記のアルミニウム化合物(C)を接触 させることにより、より好ましい付加重合用触媒が得られる。

以下、上に述べた具体的成分についてさらに説明する。

[0093]

# (B) 第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物

上記第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)としてはシングルサイト触媒を形成する遷移金属化合物が使用され、上記(I)または(II)の改質された粒子(A)(あるいはさらに有機アルミニウム化合物(C))を活性化用助触媒成分として用いることにより付加重合活性を示す第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物であれば特に制限はない。かかる遷移金属化合物(B)としては、下記一般式[4]で表される遷移金属化合物またはそのμーオキソタイプの遷移金属化合物二量体が好ましい。

$$L^{2}M^{2}X_{h}$$
 [4]

(式中、 $M^2$  は周期律表第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子である。 $L^2$  はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基またはヘテロ原子を含有する基であり、複数の $L^2$  は直接または、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。Xはハロゲン原子、炭化水素基(但し、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を除く。)または炭化水素オキシ基である。 aは 0 < a  $\leq$  8 を満足する数を、b は 0 < b  $\leq$  8 を満足する数を表す。)

[0094]

一般式 [4] において、 $M^2$  は周期律表(IUPAC1989年)第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子である。その具体例としては、スカンジウム原子、イットリウム原子、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニオビウム原子、タンタル原子、クロム原子、鉄原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子、ニッケル原子、パラジウム原子、サマリウム原子、イッテルビウム原子等が挙げられる。一般式 [4] における $M^2$  として好ましくは、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、クロム原子、鉄原子、コバルト原子またはニッケル原子であり、特に好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である。

[0095]

一般式 [4] において、 $L^2$  はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基

またはヘテロ原子を含有する基であり、複数の ${\tt L}^2$  は同じであっても異なっていてもよい。また複数の ${\tt L}^2$  は直接または炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されていてもよい

# [0096]

 $L^2$  におけるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては $\eta^5$  - ( 置換) シクロペンタジエニル基、 $\eta^5$  - (置換) インデニル基、 $\eta^5$  - (置換) フルオレニル基などが挙げられる。具体的に例示すれば、 $\eta^5$  ーシクロペンタジ エニル基、 $\eta^5$  -メチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$  -tert-ブチルシク ロペンタジエニル基、 $n^5-1$ ,  $2-ジメチルシクロペンタジエニル基、<math>n^5-$ 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^{5}-1-$ tertープチルー2ー メチルシクロペンタジエニル基、 $n^5 - 1 - t e r t - ブチル - 3 - メチルシク$ ロペンタジエニル基、 $n^5 - 1 -$ メチルー2 -イソプロピルシクロペンタジエニ ル基、 $\eta^5 - 1 -$ メチルー3 -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5 - 1$ 、2、3ートリメチルシクロペンタジエニル基、 $n^5 - 1$ 、2、4ートリメチル シクロペンタジエニル基、 $\eta^5$  ーテトラメチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$  ー ペンタメチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$  -インデニル基、 $\eta^5$  -4, 5, 6 ,7-テトラヒドロインデニル基、 $\eta^5-2-$ メチルインデニル基、 $\eta^5-3-$ メチルインデニル基、 $\eta^5 - 4 -$ メチルインデニル基、 $\eta^5 - 5 -$ メチルインデ ニル基、 $\eta^5$  - 6 - メチルインデニル基、 $\eta^5$  - 7 - メチルインデニル基、 $\eta^5$ -2-tert-ブチルインデニル基、 $\eta^5-3-tert$ -ブチルインデニル 基、 $\eta^5$  -4-tert-ブチルインデニル基、 $\eta^5$  -5-tert-ブチルイ ンデニル基、 $\eta^5$  -6-tert-ブチルインデニル基、 $\eta^5$  -7-tert-ブチルインデニル基、 $\eta^5$  - 2, 3 - ジメチルインデニル基、 $\eta^5$  - 4, 7 - ジ メチルインデニル基、 $n^5 - 2$ , 4, 7ートリメチルインデニル基、 $n^5 - 2$ メチルー4-4ソプロピルインデニル基、 $n^5-4$ 、5-ベンズインデニル基、 $\eta^{5}$  -2-メチルー4, 5-ベンズインデニル基、 $\eta^{5}$  -4-フェニルインデニ ル基、 $\eta^5$  -2-メチル-5-フェニルインデニル基、 $\eta^5$  -2-メチル-4-フェニルインデニル基、 $n^5 - 2 - 3$ チルー4ーナフチルインデニル基、 $n^5 -$ 

フルオレニル基、 $\eta^5$  - 2, 7 - ジメチルフルオレニル基、 $\eta^5$  - 2, 7 - ジーtert - ブチルフルオレニル基、およびこれらの置換体等が挙げられる。

なお、本明細書においては、遷移金属化合物の名称については「η<sup>5</sup>ー」を省略することがある。

## [0097]

前記へテロ原子を含有する基におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子等が挙げられ、かかる基としてはアルコキシ基、アリールオキシ基、チオアルコキシ基、チオアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルホスフィノ基、アリールホスフィノ基、キレート性配位子、あるいは酸素原子、硫黄原子、窒素原子および/またはリン原子を環内に有する芳香族もしくは脂肪族複素環基が好ましい。

## [0098]

ヘテロ原子を含有する基を具体的に例示すれば、メトキシ基、エトキシ基、プ ロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、2,6-ジ メチルフェノキシ基、2、4、6-トリメチルフェノキシ基、2-エチルフェノ キシ基、4-n-プロピルフェノキシ基、2-イソプロピルフェノキシ基、2, 6 - ジイソプロピルフェノキシ基、4 - s e c - ブチルフェノキシ基、4 - t e r t ーブチルフェノキシ基、2,6ージーsecーブチルフェノキシ基、2ーt ert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェ ノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、2,6-ジメトキシフェノキシ基、3, 5-ジメトキシフェノキシ基、2-クロロフェノキシ基、4-ニトロソフェノキ シ基、4-二トロフェノキシ基、2-アミノフェノキシ基、3-アミノフェノキ シ基、4-アミノチオフェノキシ基、2,3,6-トリクロロフェノキシ基、2 ,4、6ートリフルオロフェノキシ基、チオメトキシ基、ジメチルアミノ基、ジ エチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基、イソプロピルアミ ノ基、tert-ブチルアミノ基、ピロリル基、ジメチルホスフィノ基、2-( 2-オキシー1-プロピル)フェノキシ基、カテコール、レゾルシノール、4-イソプロピルカテコール、3ーメトキシカテコール、1,8ージヒドロキシナフ チル基、1、2-ジヒドロキシナフチル基、2、2'ーピフエニルジオール基、

1, 1'-ビー2-ナフトール基、2, 2'-ジヒドロキシー6, 6'-ジメチルピフェニル基、4, 4', 6, 6'-テトラーtertーブチルー2, 2'メチレンジフェノキシ基、4, 4', 6, 6'-テトラメチルー2, 2'-イソブチリデンジフェノキシ基等が例示できる。

#### [0099]

また、前記へテロ原子を含有する基としては下記一般式 [5] で表される基も 例示することができる。

$$R_{2} P = N - [5]$$

(式中、Rはそれぞれの場合に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、それらは互いに同じであっても異なっていても良く、それら2つ以上が互いに結合していても良く、環を形成していても良い。)

## [0100]

前記一般式 [5] におけるRの具体例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子、メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、tertーブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、1ーナフチル基、2ーナフチル基、ベンジル基等が挙げれられるが、これらに限定されるものではない

#### [0101]

さらに前記へテロ原子を含有する基としては下記一般式 [6] で表される基も 例示することができる。

$$\begin{bmatrix} R \\ R \\ R \end{bmatrix}$$

(式中、Rはそれぞれの場合に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン 化炭化水素基、炭化水素オキシ基、シリル基またはアミノ基を表し、それらは互 いに同じであっても異なっていても良く、それら2つ以上が互いに結合していて も良く、環を形成していても良い。)

#### [0102]

前記一般式 [6] におけるRの具体例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子、フェニル基、1ーナフチル基、2ーナフチル基、tertーブチル基、2,6ージメチルフェニル基、2ーフルオレニル基、2ーメチルフェニル基、4ーメトキシフェニル基、4ーピリジル基、シクロヘキシル基、2ーイソプロピルフェニル基、ベンジル基、メチル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、1ーメチルー1ーフェニルエチル基、1,1ージメチルプロピル基、2ークロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### [0103]

前記キレート性配位子とは複数の配位部位を有する配位子を指し、具体的に例示すれば、アセチルアセトナート、ジイミン、オキサゾリン、ビスオキサゾリン、テルピリジン、アシルヒドラゾン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポルフィリン、クラウンエーテル、クリプタートなどが挙げられる。

#### [0104]

前記複素環基の具体例としては、ピリジル基、N-置換イミダゾリル基、N-置換インダゾリル基であり、好ましくはピリジル基である。

#### [0105]

シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基同士、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基とヘテロ原子を含有する基、またはヘテロ原子を含有する基同士は、それぞれ、直接連結されていても良く、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。かかる残基として好ましくは、2つのL<sup>2</sup>と結合する原子が炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子および/またはリン原子である

2価の残基であり、さらに好ましくは、2つのL<sup>2</sup> と結合する原子が炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子および/またはリン原子であり、2つのL<sup>2</sup> と結合する原子間の最小原子数が3以下の2価の残基(これには2つのL<sup>2</sup> と結合する原子が単一の場合を含む。)である。具体的には、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、ジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基などの置換アルキレン基、またはシリレン基、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、デトラメチルジシリレン基などの置換シリレン基、または窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子などのヘテロ原子などが挙げられ、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基(イソプロピリデン基)、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基またはジフェニルシリレン基である。

## [0106]

一般式 [4] におけるXは、ハロゲン原子、炭化水素基(但し、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を除く。)または炭化水素オキシ基である。ハロゲン原子の具体例としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ここでいう炭化水素基としてはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を含まない。ここでいう炭化水素基としてはアルキル基、アラルキル基やアリール基等が挙げられ、好ましくは、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアラルキル基または炭素原子数6~20のアリール基が好ましい。

#### [0107]

炭素原子数 1~20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、secーブチル基、tertーブチル基、イソブチル基、nーペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、nーヘキシル基、nーオクチル基、nーデシル基、nードデシル基、nーペンタデシル基、nーエイコシル基などが挙げられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tertーブチル基、イソブチル基またはアミル基である。

これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1~10のアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、トリフルオロ

メチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロイチル基、パークロロブロピル基、パークロロブチル基、パーブロモプロピル基などが挙げられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ 基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラル キルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

#### [0108]

炭素原子数7~20のアラルキル基としては、例えばベンジル基、(2-メチ ルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニ ル) メチル基、(2,3-ジメチルフェニル) メチル基、(2,4-ジメチルフ ェニル)メチル基、(2,5ージメチルフェニル)メチル基、(2,6ージメチ ルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(3,5-ジ メチルフェニル)メチル基、(2,3,4ートリメチルフェニル)メチル基、( 2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニ ル)メチル基、(3,4,5ートリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル) メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル) メ チル基、(2, 3, 4, 6ーテトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、( エチルフェニル)メチル基、(nープロピルフェニル)メチル基、(イソプロピ ルフェニル)メチル基、(nーブチルフェニル)メチル基、(secーブチルフ エニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフ ェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニ ル) メチル基、(n-オクチルフェニル) メチル基、(n-デシルフェニル) メ チル基、(nードデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニ ルメチル基などが挙げられ、より好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素 原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキ シ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基 などで一部が置換されていてもよい。

[0109]

炭素原子数6~20のアリール基としては、例えばフェニル基、2ートリル基、3ートリル基、4ートリル基、2,3ーキシリル基、2,4ーキシリル基、2,5ーキシリル基、3,5ーキシリル基、3,5ーキシリル基、2,3,4ートリメチルフェニル基、2,3,5ートリメチルフェニル基、2,3,6ートリメチルフェニル基、2,4,6ートリメチルフェニル基、3,4,5ートリメチルフェニル基、2,3,4,6ーテトラメチルフェニル基、2,3,5,6ーテトラメチルフェニル基、2,3,4,6ーテトラメチルフェニル基、2,3,5,6ーテトラメチルフェニル基、1ール基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、nープロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、nーブチルフェニル基、secーブチルフェニル基、1ープチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、1ープチルフェニル基、nーペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、nーペンチルフェニル基、nーデシルフェニル基、nードデシルフェニル基、nーテトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、より好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

#### [0110]

またここでいう炭化水素オキシ基としてはアルコキシ基、アラルキルオキシ基 やアリールオキシ基等が挙げられ、好ましくは、炭素原子数1~20のアルコキ シ基、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基または炭素原子数6~20のア リールオキシ基が好ましい。

#### [0111]

炭素原子数1~20のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、 nープロポキシ基、イソプロポキシ基、 nーブトキシ基、 secーブトキシ基
、tertーブトキシ基、 nーペントキシ基、 ネオペントキシ基、 nーヘキソキシ基、 nーオクトキシ基、 nードデソキシ基、 nーペンタデソキシ基、 nーイ

コソキシ基などが挙げられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、またはtertーブトキシ基である。

これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

## [0112]

炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基としては、例えばベンジルオキシ基 (2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、( 4-メチルフェニル)メトキシ基、(2、3-ジメチルフェニル)メトキシ基、 (2、4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2、5-ジメチルフェニル)メト キシ基、(2、6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3.4-ジメチルフェニ ル)メトキシ基、(3,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-ト リメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5ートリメチルフェニル)メトキシ 基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,5-トリメチ ルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、( 3,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4,5-テトラメチ ルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル) メトキシ 基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフ ェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(n-プロピルフェニル **)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n-ブチルフェニル)** メトキシ基、(sec-ブチルフェニル)メトキシ基、(tert-ブチルフェ ニル)メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n-オクチルフェ ニル)メトキシ基、(n-デシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、 アントラセニルメトキシ基などが挙げられ、より好ましくはベンジルオキシ基で ある。

これらのアラルキルオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、 ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオ キシ基などで一部が置換されていてもよい。

[0113]

炭素原子数6~20のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2、 3-ジメチルフェノキシ基、2、4-ジメチルフェノキシ基、2、5-ジメチル フェノキシ基、2、6-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチルフェノキシ基 、3,5-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3-メチルフェノキ シ基、2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル -5-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチルー6-メチルフェノキシ基、 2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、 2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、 2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3, 4-ジメチ ルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3、5-ジメチルフェノキシ基、2tertーブチルー3,6-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジーtert-ブ チルー3-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチルー4,5-ジメチルフェ ノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、3,4, 5ートリメチルフェノキシ基、2,3,4,5-テトラメチルフェノキシ基、2 - t e r t - ブチルー3, 4, 5 - トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6 -テトラメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3,4,6-トリメチルフ ェノキシ基、2,6-ジーtert-ブチルー3,4-ジメチルフェノキシ基、 2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェノキシ基、2 - tert - ブチルー3, 5,6-トリメチルフェノキシ基、2,6-ジーtert-ブチルー3,5-ジメチ ルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、 n-プロ ピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、nーブチルフェノキシ基、se cーブチルフェノキシ基、tertーブチルフェノキシ基、nーヘキシルフェノ キシ基、n-オクチルフェノキシ基、 n-デシルフェノキシ基、 n-テトラデ シルフェノキシ基、 ナフトキシ基、アントラセノキシ基などが挙げられる。

これらのアリールオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェ

ノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキ シ基などで一部が置換されていてもよい。

#### [0114]

Xとしてより好ましくは塩素原子、メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、メトキシ基、エトキシ基、nープロポキシ基、イソプロポキシ基、nーブトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フェニル基、、フェノキシ基、2,6ージーtertーブチルフェノキシ基、3,4,5ートリフルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、2,3,5,6ーテトラフルオロー4ーペンタフルオロフェニルフェノキシ基またはベンジル基である。

#### [0115]

一般式 [4] における a は 0 < a  $\le$  8 を満足する数を、 b は 0 < b  $\le$  8 を満足する数を表し、M の価数に応じて適宜選択される。

#### [0116]

一般式[4]で表される遷移金属化合物の内、遷移金属原子がチタン原子、ジ ルコニウム原子またはハフニウム原子である化合物の具体例としては、ビス(シ クロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル **)チタンジクロライド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロ** ライド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(エ チルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ビス(n-ブチルメチ ルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ピス(トリメチルシクロペンタ ジエニル) チタンジクロライド、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チ タンジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロラ イド、ビス(インデニル)チタンジクロライド、ビス(4,5,6,7ーテトラ ヒドロインデニル) チタンジクロライド、ビス (フルオレニル) チタンジクロラ イド、ビス(2-フェニルインデニル)チタンジクロライド、ビス[2-(ビス **ー3,5-トリフルオロメチルフェニル)インデニル]チタンジクロライド、ビ** ス[2-(4-tert-ブチルフェニル)インデニル]チタンジクロライド、 ビス[2-(4-トリフルオロメチルフェニル) インデニル] チタンジクロライ ド、ビス [ 2 - (4 - メチルフェニル)インデニル] チタンジクロライド、ビス

[2-(3,5-ジメチルフェニル)インデニル]チタンジクロライド、ピス[2-(ペンタフルオロフェニル)インデニル]チタンジクロライド、

## [0117]

シクロペンタジエニル(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、シクロペンタジエニル(インデニル)チタンジクロライド、シクロペンタジエニル(フルオレニル)チタンジクロライド、インデニル(フルオレニル)チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル(インデニル)チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル(フルオレニル)チタンジクロライド、シクロペンタジエニル(2ーフェニルインデニル)チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル(2ーフェニルインデニル)チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル(2ーフェニルインデニル)チタンジクロライド、

## [0118]

エチレンビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2 ーメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、エチレンビス(3ーメチ ルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、エチレンビス(2-nーブチル シクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(3-n-ブチルシ **クロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,3-ジメチルシ** クロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,4-ジメチルシ クロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,5-ジメチルシ クロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンピス(3,4-ジメチルシ クロペンタジエニル) チタンジクロライド、エチレンビス (2,3-エチルメチ ルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,4-エチル メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,5-エ チルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(3,5 ーエチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2 ,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビ ス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチ レンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレン ピス(インデニル)チタンジクロライド、エチレンビス(4, 5, 6, 7ーテト

ラヒドロインデニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2-フェニルインデ ニル)チタンジクロライド、エチレンピス(フルオレニル)チタンジクロライド

## [0119]

エチレン (シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、エチレン (メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、エチレン (nーブチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジクロライド、エチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、エチレン (メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、エチレン (ペンタメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、エチレン (nーブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、エチレン (テトラメチルペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、エチレン (テトラメチルペンタジエニル) チタンジクロライド、エチレン (インデニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、

#### [0120]

イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2ーメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(3ーメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2ーnープチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(3ーnーブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2,3ージメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2,4ージメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2,5ージメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(3,4ージメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2,3ーエチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2,4ーエチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロ

ピリデンピス(2,5-エチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンピス(3,5-エチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンピス(2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンピス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンピス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンピス(インデニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンピス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンピス(2-フェニルインデニル)チタンジクロライド、イソプロピリデンピス(フルオレニル)チタンジクロライド、

## [0121]

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(インデニル)チタンジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(インデニル)チタンジクロライド、イソプロピリデン(nーブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタンジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタンジクロライド、イソプロピリデン(アルオレニル)チタンジクロライド、イソプロピリデン(オソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタンジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)チタンジクロライド、イソプロピリデン(インデニル)(フルオレニル)チタンジクロライド、イソプロピリデン(インデニル)(フルオレニル)チタンジクロライド、

## [0122]

ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(2-メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(3-メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(2-n-ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロ

ライド、ジメチルシリレンピス(2、3 ージメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(2、4 ージメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(2、5 ージメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(3、4 ージメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(2、3 ーエチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(2、3 ーエチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(2、4 ーエチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(3、5 ーエチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(2、3、4 ートリメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(2、3、5 ートリメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(7、5、6、7 ーテトラヒドロインデニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(4、5、6、7 ーテトラヒドロインデニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンピス(4、5、6、7 ーテトラヒドロインデニル)チタンジクロライド、

## [0123]

ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (nーブチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (nーブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、バメチルシリレン (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、

#### [0124]

シクロペンタジエニルチタントリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド、

[0125]

シクロペンタジエニル (ジメチルアミド) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (フェノキシ) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (2, 6 - ジメチルフェニル) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (2, 6 - ジーtert-ブチルフェニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (2, 6 - ジメチルフェニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) チタンジクロライド、インデニル (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) チタンジクロライド、フルオレニル (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) チタンジクロライド、フルオレニル (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) チタンジクロライド、

[0126]

[0127]

メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタン

ジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーフェニルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルジメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、

## [0128]

メチレン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3,5ージメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(tertーブチルシ)チタンジクロライド、メチレン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルジメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ートリスチルンタジエニル)(3ーtertーブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、メチレン(tertーブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、メチレン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、

#### [0129]

メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、メチレン (テトラ

メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリルー5-メ チルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペ ンタジエニル) (3-トリメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタン ジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert ープチルー5-メトキシー2-フェノキシ) チタンジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー5-クロロー2-フェノキシ) チタンジクロライド、

#### [0130]

## [0131]

メチレン(フルオレニル)(3, 5-iジメチルー2-iフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-t ert -iブチルー2-iフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-t ert -iブチルー5-iメチルー2-iフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-iフェニルー2-iフェノキシ)チタンジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-i1 ert -i1 デルジメチルシリルー5-i1 デタンジクロライド、メチレン(フルオレニル)チタンジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-i1 ert -i1 デルジメチルシリルー5-i1 デルシリカー5-i1 デルカー5-i1 デルカー

-2-フェノキシ) チタンジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、

#### [0132]

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルー5-メチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-フェニルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)リデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルー5-クロロー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)

#### [0133]

イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3,5ージメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーフェニルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルジメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(メキルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメトキシー2ーフェノキシ)チタンジクロライド

59

、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタンジクロライド、

[0134]

イソプロピリデン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3,5ージメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーフェニルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(tertーブチルー5ーメトキシー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(tertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、

[0135]

イソプロピリデシ(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3,5ージメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ーtertープチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ーtertープチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ーフェニルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ーtertープチルジメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(アトラメチルシクロペンタジエニル)(3ーtertープチルー5ーメリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ーtertープチルー5ーメ

トキシー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルー5-クロロー2-フェノキシ)チタンジクロライド、

[0136]

イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3,5ージメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3ーフェニルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルシリルシクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、

[0137]

イソプロピリデン(フルオレニル)(3,5-ジメチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tertープチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tertープチルー5-メチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-フェニルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tertープチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tertープチルンジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tertープチルー5-メトキシー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tertーブチルー5-メトキシー2-フェノキシ)チタンジクロライド、イソプロピリデン(フルオ

レニル) (3-tertープチルー5-クロロー2-フェノキシ) チタンジクロライド、

[0138]

ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,5ージメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3ーフェニルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルジメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメトキシー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメトキシー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、

#### [0139]

ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3,5ージメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルジメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ートリスチルン(スチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメトキシー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーt

ertープチルー5ークロロー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、

[0140]

[0141]

yフェニルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3,5ージメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ーフェニルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルジクロライド、ジフェニルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3ートリメチルシリルー5ーメチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメトキシー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジフェニルメチ

レン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tertーブチルー5-クロロー2-フェノキシ) チタンジクロライド、

## [0142]

#### [0143]

## シ)チタンジクロライド、

[0144]

ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンジクロラ イド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フェノキ シ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,5 ージメチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(シクロ ペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタンジクロライ ド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペン タジエニル) (3,5-ジーtert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロ **ライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(5-メチル-3-フェニ** ルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジ エニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ **)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(5-メチ** ルー3-トリメチルシリルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシ リレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタンジクロライド、 ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,5-ジアミルー2-フェノキ シ)チタンジクロライド、

[0145]

ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー5-メチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジーtert-

ブチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(5ーメチルー3ーフェニルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルジメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(5ーメチルー3ートリメチルシリルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメトキシー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(3,5ージアミルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(メチルシクロペンタジエニル)(3,5ージアミルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、

## [0146]

ジメチルシリレン(n-ブチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタ ンジクロライド、ジメチルシリレン(n-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(n-ブチル シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタンジクロラ イド、ジメチルシリレン(nーブチルシクロペンタジエニル)(3 - t e r t -ブチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(n-ブチル シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ )チタンジクロライド、ジメチルシリレン(n-ブチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジーtert-ブチルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメ チルシリレン(n-ブチルシクロペンタジエニル)(5-メチル-3-フェニル -2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(n-ブチルシクロ ペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フ ェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(n-ブチルシクロペンタジ エニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタンジクロ ライド、ジメチルシリレン(n-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert ーブチルー5-メトキシー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリ レン(nーブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ

-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロ ペンタジエニル) (3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、

[0147]

ジメチルシリレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ **)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(tert-ブチルシクロペンタジエ** ニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tertーブチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチルー2ーフェノキ シ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(tert-ブチルシクロペンタジ エニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメ チルシリレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチ ルー5-メチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (t ertーブチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジーtertーブチルー2ー フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(tert-ブチルシクロ ペンタジエニル)(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チタンジクロ ライド、ジメチルシリレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-t ert-ブチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタンジクロラ イド、ジメチルシリレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(5-メチ ルー3ートリメチルシリルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシ リレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5 ーメトキシー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(ter tーブチルシクロペンタジエニル) (3-tertーブチルー5-クロロー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(tert-ブチルシクロ ペンタジエニル) (3,5-ジアミル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、

[0148]

ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-メチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-t

ertーブチルー2ーフェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3,5ージーtertーブチルー2ーフェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (5ーメチル・3ーフェニルー2ーフェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3ーtertーブチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3ーtertーブチルシリルー2ーフェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリルー2ーフェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリルー2ーフェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3ーtertーブチルー5ーメトキシー2ーフェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシリロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3,5ージアミルー2ーフェノキシ) チタンジクロライド、

## [0149]

ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-メチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー5-メチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3,5-ジーtert-ブチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチルー3-フェニルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリレン (トリメチルシリカロワインタジエニル) (3-tert-ブチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタンジクロラ

イド、ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3,5-ジアミル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、

### [0150]

ジメチルシリレン(インデニル)(2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメ チルシリレン(インデニル)(3-メチル-2-フェノキシ)チタンジクロライ ド、ジメチルシリレン(インデニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チ タンジクロライド、ジメチルシリレン(インデニル)(3-tertープチルー 2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチ ルシリレン(インデニル)(3.5-ジーtert-ブチルー2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン(インデニル)(5-メチルー3-フェ ニルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタン ジクロライド、ジメチルシリレン(インデニル)(5-メチル-3-トリメチル シリルー2-フェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(インデニル **)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタンジクロライ** ド、ジメチルシリレン(インデニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2 ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(インデニル)(3, 5 ージアミルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、

### [0151]

ジメチルシリレン (フルオレニル) (2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-tert-

ブチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3,5ージーtertーブチルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(5ーメチルー3ーフェニルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3ーtertーブチルシリレン(フルオレニル)(3ーtertーブチルシリレン(フルオレニル)(5ーメチルー3ートリメチルシリルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3ーtertーブチルー5ータロロー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3,5ージアミルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(フルオレニル)(3,5ージアミルー2ーフェノキシ)チタンジクロライド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(1ーナフトキシー2ーイル)チタンジクロライド、

## [0152]

(tertーブチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(tertーブチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジメチル、(tertーブチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジベンジル、(ベンジルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(フェニルフォスファイド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジベンジル、

### [0153]

(tert-ブチルアミド) インデニルー1, 2-xタンジイルチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド) インデニルー1, 2-xタンジイルチタンジメチル、(tert-ブチルアミド) テトラヒドロインデニルー1, 2-xタンジイルチタンジクロライド、(tert-ブチルアミド) テトラヒドロインデニルー1, 2-x9ンジメチル、(tert-ブチルアミド) フルオレニルー1, 2-x9ンジイルチタンジメチル、(tert-ブチルアミド) フルオレニルー1, 2-x9ンジイルチタンジメチル、(

(tertープチルアミド) インデニルジメチルシランチタンジクロライド、(tertープチルアミド) インデニルジメチルシランチタンジメチル、(tertープチルアミド) テトラヒドロインデニルジメチルシランチタンジクロライド、(tertープチルアミド) テトラヒドロインデニルジメチルシランチタンジメチル、(tertープチルアミド) フルオレニルジメチルシランチタンジメチライド、(tertープチルアミド) フルオレニルジメチルシランチタンジメチル、

### [0154]

(ジメチルアミノメチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(ジメチルアミノエチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(ジメチルアミノプロピル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (N-ピロリジニルエチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロライド、

(B-ジメチルアミノボラベンゼン)シクロペンタジエニルジルコニウムジクロ ライド、シクロペンタジエニル(9-メシチルボラアントラセニル)ジルコニウ ムジクロライド、

#### [0155]

2, 2' -チオピス [4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ] チタンジクロライド、2, 2' -チオピス [4-メチル-6-(1-メチルエチル) フェノキシ] チタンジクロライド、2, 2' -チオピス (4, 6-ジメチルフェノキシ) チタンジクロライド、<math>2, 2' -チオピス (4-メチル-6-tert-ブ

## [0156]

(ジーtertーブチルー1, 3ープロパンジアミド) チタンジクロライド、(ジシクロヘキシルー1, 3ープロパンジアミド) チタンジクロライド、[ビス(トリメチルシリル)ー1, 3ープロパンジジアミド]チタンジクロライド、[ビス(tertーブチルジメチルシリル)ー1, 3ープロパンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(2, 6ージメチルフェニル)ー1, 3ープロパンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(2, 6ージイソプロピルフェニル)ー1, 3ープロパンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(2, 6ージーtertーブチルフェニル)ー1, 3ープロパンジアミド]チタンジクロライド、

[ビス(トリイソプロピルシリル)ナフタレンジアミド] チタンジクロライド、 [ビス(トリメチルシリル)ナフタレンジアミド] チタンジクロライド、 [ビス (tertーブチルジメチルシリル)ナフタレンジアミド] チタンジクロライド 、 [ビス(tertーブチルジメチルシリル)ナフタレンジアミド] チタンジブ ロマイド、

## [0157]

[ヒドロトリス(3,5ージメチルピラゾリル)ボレート] チタントリクロライド、[ヒドロトリス(3,5ージメチルピラゾリル)ボレート] チタントリプロマイド、[ヒドロトリス(3,5ージメチルピラゾリル)ボレート] チタントリアイオダイド、[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート] チタントリクロライド、[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート] チタントリプロマイド、[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート] チタントリアイオダイド、[ヒドロトリス(3,5ージーtertーブチルピラゾリル)ボレート] チタントリクロライド、[ヒドロトリス(3,5ージー

tertーブチルピラゾリル) ボレート] チタントリブロマイド、 [ヒドロトリ ス(3,5-ジ-tert-ブチルピラゾリル)ボレート] チタントリアイオダ イド、「トリス(3,5-ジメチルピラゾリル)メチル〕チタントリクロライド 、[トリス(3,5-ジメチルピラゾリル)メチル]チタントリブロマイド、[ トリス(3,5-ジメチルピラゾリル)メチル] チタントリアイオダイド、[ト リス(3,5-ジエチルピラゾリル)メチル] チタントリクロライド、[トリス (3,5-ジエチルピラゾリル)メチル]チタントリブロマイド、[トリス(3 ,5-ジエチルピラゾリル)メチル]チタントリアイオダイド、[トリス(3, 5-ジーtertーブチルピラゾリル) メチル] チタントリクロライド、 [トリ ス(3,5-ジーtertーブチルピラゾリル)メチル]チタントリブロマイド 、[トリス(3,5-ジーtert-ブチルピラゾリル)メチル]チタントリア イオダイドなどや、これらの化合物のチタンをジルコニウムまたはハフニウムに 変更した化合物、(2-フェノキシ)を(3-フェニル-2-フェノキシ)、( **3ートリメチルシリルー2ーフェノキシ)、または(3-tertーブチルジメ** チルシリルー2-フェノキシ)に変更した化合物、ジメチルシリレンをジエチル シリレン、ジフェニルシリレン、またはジメトキシシリレンに変更した化合物、 ジクロライドをジフルオライド、ジブロマイド、ジアイオダイド、ジメチル、ジ エチル、ジイソプロピル、ジフェニル、ジベンジル、ジメトキシド、ジエトキシ ド、ジ(n-プロポキシド)、ジ(イソプロポキシド)、ジ(n-ブトキシド) 、ジ(トリフルオロメトキシド)、ジフェノキシド、ジ(2,6-ジーtert ーブチルフェノキシド)、ジ(3,4,5-トリフルオロフェノキシド)、ジ( ペンタフルオロフェノキシド)、またはジ(2,3,5,6ーテトラフルオロー 4-ペンタフルオロフェニルフェノキシド)に変更した化合物などを例示するこ とができる。

[0158]

一般式 [4] で表される遷移金属化合物のうち、遷移金属原子がニッケル原子である化合物の具体例としては、2,2'ーメチレンピス [(4R)-4-フェニル-5,5'ージメチルオキサゾリン]ニッケルジクロライド、2,2'ーメチレンピス [(4R)-4-フェニル-5,5'ージメチルオキサゾリン]ニッ

[0159]

[0160]

 2-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、メチレンピス [ (4R) - 4 - メチルー 5 , 5 - ジー (3 - メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、メチレンピス [ (4R) - 4 - メチルー 5 , 5 - ジー (4 - メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、

メチレンピス [スピロ { (4R) -4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン} ] ニッケルジブロマイド、メチレンピス [スピロ { (4R) -4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロペンタン} ] ニッケルジブロマイド、メチレンピス [スピロ { (4R) -4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン} ] ニッケルジブロマイド、メチレンピス [スピロ { (4R) -4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン} ] ニッケルジブロマイド、

[0161]

2, 2'ーメチレンビス [(4R)-4-イソプロピルー5, 5-ジメチルオキ サゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス[(4R)-4-イ ソプロピルー5,5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2' ーメチレンビス[(4R)-4-イソプロピル-5,5-ジ-n-プロピルオキ サゾリン]、メチレンビス[(4R)-4-イソプロピルー5,5-ジイソプロ **ピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス [(4 R) ー4ーイソプロピルー5,5-ジシクロヘキシルオキサゾリン]ニッケルジブロ** マイド、2,2.-メチレンビス[(4R)-4-イソプロピル-5,5-ジフ ェニルオキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス[(4R **)-4-イソプロピル-5,5-ジ-(2-メチルフェニル)オキサゾリン] ニ** ッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンピス[(4R)-4-イソプロピルー 5,5-ジー(3-メチルフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2 **, 2' -メチレンビス [(4 R)-4 -イソプロピル-5,5 -ジ-(4 -メチ** ルフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス[ **(4R)-4-イソプロピル-5,5-ジ-(2-メトキシフェニル)オキサゾ** リン] ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス[(4R)-4-イソプ ロピルー5,5ージー(3ーメトキシフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロ マイド、2,2'ーメチレンビス[(4R)-4-イソプロピル-5,5-ジー

(4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、

2, 2' - x + y + y + y + z = 0 [x + y + y + y + y + z = 0 ] x + y + y + y + z = 0 [x + y + y + y + z = 0 ] x + y + y + y + z = 0 ] x + y + y + z = 0 ] x + y + y + z = 0 ] x + y + z = 0 ] x + y + z = 0 ] x + y + z = 0 ] x + y + z = 0 ] x + y + z = 0 ] x + y + z = 0 ] x + y + z = 0 ] x + y + z = 0 ] x + z =

[0162]

2, 2-メチレンピス [ (4 R) - 4 - イソブチル- 5, 5 - ジメチルオキサゾ リン] ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス [(4R)-4-イソブ チルー5, 5-ジエチルオキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチ レンビス[(4R)-4-イソブチル-5,5-ジーn-プロピルオキサゾリン ] ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス[(4R)-4-イソブチル - 5, 5-ジーイソプロピルオキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンピス [ (4R) -4-イソブチル-5, 5-ジシクロヘキシルオキサゾ リン] ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス [(4R)-4-イソブ チルー5,5ージフェニルオキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメ **チレンビス [ (4 R) - 4 - イソブチルー 5 , 5 - ジー (2 - メチルフェニル)** オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス[(4R)-4 ーイソブチルー5,5ージー(3ーメチルフェニル)オキサゾリン]ニッケルジ ブロマイド、2, 2'ーメチレンビス [(4 R) - 4 - イソブチルー 5, 5 - ジ **-(4-メチルフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'-メ チレンビス [(4 R)-4-イソブチル-5,5-ジ-(2-メトキシフェニル )オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス[(4R)-**4ーイソブチルー5,5-ジー(3-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケ ルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス[(4R)-4-イソブチルー5, 5 ージー(4 ーメトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、

2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) - 4-イソブチルオキサゾリン-5

, 1' - 900 1' - 9

[0163]

2, 2'ーメチレンビス [ (4 R) ー4ーtertーブチルー5, 5ージメチル オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス[(4R)-4 ーtert-ブチルー5,5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、 2, 2'ーメチレンビス [(4R)-4-4-tertーブチルー5, 5ージー n-プロピルオキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス「 (4R)-4-tert-ブチル-5,5-ジ-イソプロピルオキサゾリン]ニ ッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス[(4R)-4-tert-ブチルー5,5-ジフェニルオキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチ レンビス[(4R)-4-tert-ブチルー5,5-ジシクロヘキシルオキサ ゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス [(4R)-4-te rtーブチルー5,5ージー(2ーメチルフェニル)オキサゾリン]ニッケルジ ブロマイド、2, 2' ーメチレンビス [(4R) - 4 - tert - ブチルー 5,5-ジ-(3-メチルフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2 'ーメチレンビス [ (4 R) ー4 ー t e r t ーブチルー 5, 5 ージー(4 ーメチ ルフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス[ (4R)-4-tertーブチルー5,5-ジー(2-メトキシフェニル)オキ サゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス [(4R)-4-t ertーブチルー5,5ージー(3ーメトキシフェニル)オキサゾリン]ニッケ ルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [ (4 R) - 4 - t e r t - ブチルー 5, 5-ジー(4-メトキシフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、 2, 2'ーメチレンビス [スピロ { (4 R) ー 4 ー t e r t ーブチルオキサゾリ ンー5,1'ーシクロブタン}]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビ

7 7

ス [スピロ  $\{(4R) - 4 - t \ ert - ブチルオキサゾリン - 5, 1' - シクロペンタン<math>\}$  ] [  $- 4 - t \ ert - ブチルオキサゾリン - 5, 1' - シクロヘキサン<math>\}$  ] [  $- 4 - t \ ert - ブチルオキサゾリン - 5, 1' - シクロヘキサン<math>\}$  ] [  $- 4 - t \ ert - ブチルオキサゾリン - 5, 1' - シクロヘプタン<math>\}$  ] [ [ ] [ [ ] [ ] [ [ ] [ ] [ [ ] [ ] [ [ [ ] [ [ ] [ [ [ ] [ [ ] [ [ [ ] [ [ [ ] [ [ [ ] [ [ [ ] [ [ [ ] [ [ [ [ ] [ [ [ [ ] [ [ [ ] [ [ [ [

[0164]

2, 2'ーメチレンビス [ (4 R) - 4 - フェニル - 5, 5 - ジメチルオキサゾ リン] ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス [(4 R)-4-フェニ ルー5,5ージエチルオキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレ ンビス[(4R)-4-フェニル-5,5-ジ-n-プロピルオキサゾリン]ニ ッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) - 4 - フェニル - 5, 5-ジーイソプロピルオキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレ ンビス[(4R)-4-フェニル-5,5-ジシクロヘキシルオキサゾリン]ニ ッケルジブロマイド、 2 , 2 ' -メチレンビス [ (4R) -4 -フェニルー5 , 5 - ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、 2 , 2' - メチレンビス **[(4R)-4-フェニルー5,5-ジー(2-メチルフェニル)オキサゾリン ]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス[(4R)-4-フェニルー** 5,5-ジー(3-メチルフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2 **,2'ーメチレンビス[(4R)-4-フェニル-5,5-ジー(4-メチルフ** ェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス[(4 R) -4-フェニル-5, 5-ジー(2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニ ッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) - 4 -フェニルー5, **5-ジー(3-メトキシフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,** 2'ーメチレンビス [(4R)-4-フェニルー5,5-ジー(4-メトキシフ ェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス[スピ ロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン} ] ニッケ ルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス [スピロ { (4 R) ー 4 ーフェニルオ キサゾリン-5,1'-シクロペンタン} ] ニッケルジブロマイド、2,2'-メチレンビス [スピロ { (4R) ー4ーフェニルオキサゾリンー5, 1'ーシク

ロヘキサン $\}$ ] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンピス [スピロ  $\{$  (4 R) -4 -フェニルオキサゾリン-5, 1' -シクロヘプタン $\}$ ] ニッケルジプロマイド、

[0165]

リン] ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンピス[(4R)-4-ベンジ ルー5,5ージエチルオキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレ ンビス[(4R)-4-ベンジル-5,5-ジ-n-プロピルオキサゾリン]ニ ッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) - 4 - ベンジル - 5,5-ジーイソプロピルオキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレ ンビス [ (4 R) - 4 - ベンジル - 5 , 5 - ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニ ッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) - 4 - ベンジルー5, **5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス [(4R)-4-ベンジル-5,5-ジ-(2-メチルフェニル)オキサゾリン ]ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス[(4R)-4-ベンジル-**5,5-ジー(3-メチルフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2. **, 2' -メチレンビス[(4 R)-4-ベンジル-5, 5-ジ-(4 -メチルフ** ェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス [(4 R) -4-ベンジル-5, 5-ジ-(2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニ ッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) - 4 - ベンジルー 5, 5-ジー(3-メトキシフェニル)オキサゾリン]ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス[(4R)ー4ーベンジルー5,5ージー(4ーメトキシフ ェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2,2'ーメチレンビス[スピ ロ { (4R) - 4 - ベンジルオキサゾリン-5, 1' - シクロブタン} ] ニッケ ルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス[スピロ{(4R)ー4ーベンジルオ キサゾリン-5, 1'-シクロペンタン}]ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンピス [スピロ { (4R) -4-ベンジルオキサゾリン-5,1'ーシク ロヘキサン ] ニッケルジブロマイド、2, 2'ーメチレンビス [スピロ { (4 R) -4-ベンジルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン}]ニッケルジブ

ロマイド、および上記各化合物の対掌体などが挙げられる。また、上記ビスオキサゾリン型化合物の一方のオキサゾリン環の不斉炭素の立体配置を逆の配置にした化合物や、これらの化合物のジブロマイドをジクロライド、ジメチル、ジエチル、ジイソプロピル、ジフェニル、ジベンジル、ジメトキシド、ジエトキシド、ジ(n-プロポキシド)、ジ(イソプロポキシド)、ジ(n-ブトキシド)、ジ(トリフルオロメトキシド)、ジフェノキシド、ジ(2,6-ジーtert-ブチルフェノキシド)、ジ(3,4,5-トリフルオロフェノキシド)、ジ(ペンタフルオロフェノキシド)、またはジ(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェノキシド)に変更した化合物が挙げられる。

### [0166]

さらにニッケル化合物の具体例としては、 [ヒドロトリス (3,5ージメチルピラゾリル) ボレート] ニッケルクロライド、 [ヒドロトリス (3,5ージメチルピラゾリル) ボレート] ニッケルブロマイド、 [ヒドロトリス (3,5ージメチルピラゾリル) ボレート] ニッケルアイオダイド、 [ヒドロトリス (3,5ージメチルピラゾリル) ボレート] ニッケルメチル、 [ヒドロトリス (3,5ージメチルピラゾリル) ボレート] ニッケルエチル、 [ヒドロトリス (3,5ージメチルピラゾリル) ボレート] ニッケルアリル、 [ヒドロトリス (3,5ージメチルピラゾリル) ボレート] ニッケルメタリル、

[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート] ニッケルクロライド、 [ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート] ニッケルプロマイド、 [ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート] ニッケルアイオダイド、 [ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート] ニッケルメチル、 [ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート] ニッケルエチル、 [ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート] ニッケルアリル、 [ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート] ニッケルメタリル

[ LFID FUZ (3, 5-S-tert-JFN LPFU) JFN ) ボレート] LPFU LPFU LPFU ボレート] LPFU LPFU LPFU (3, 5-S-S-tert-JFN) ボレート] LPFU LPFU LPFU (3, 5-S-S-tert-JFN)

ピラゾリル)ボレート] ニッケルアイオダイド、 [ヒドロトリス (3, 5ージー tert-ブチルピラゾリル)ボレート] ニッケルメチル、 [ヒドロトリス (3, 5ージー <math>tert-ブチルピラゾリル)ボレート] ニッケルエチル、 [ヒドロトリス (3, 5ージー <math>tert-ブチルピラゾリル)ボレート] ニッケルアリル 、 [ヒドロトリス (3, 5ージー <math>tert-ブチルピラゾリル)ボレート] ニッケルアリル ケルメタリルや、

# [0167]

下記構造式にて示される化合物などが挙げられる。

(式中、 $R^7$  と $R^8$  はそれぞれ2,6-ジイソプロピルフェニル基であり、X、 $R^9$  および $R^{10}$ は下記の表1 に表わされる置換基の組み合わせのいずれかである。)

【表1】

R9=R10=水素原子	R9=R10=メチル基	R <sup>9</sup> とR <sup>10</sup> とでアセナフテン基
X=フッ案原子	X=フッ案原子	X=フッ素原子
R9=R10=水素原子	R9=R10=メチル基	R <sup>9</sup> とR <sup>10</sup> とでアセナフテン基
X=塩素原子	X=塩素原子	X=塩素原子
R9=R10=水素原子	R9=R10=メチル基	R9とR10とでアセナフテン基
X=よう素原子	X=よう素原子	X=よう素原子
R9=R10=水素原子	R9=R10=メチル基	R <sup>9</sup> とR <sup>10</sup> とでアセナフテン基
X=メチル基	X=メチル基	X=メチル基
R9=R10=水素原子	R9=R10=メチル基	R9とR10とでアセナフテン基
X=エチル基	X=エチル基	X=エチル基
R9=R10=水素原子	R9=R10=メチル基	R9とR10とでアセナフテン基
X=n-プロピル基	X=nープロピル基	X=n-プロピル基
R9=R10=水素原子	R9=R10=メチル基	R9とR10とでアセナフテン基
X=イソプロピル基	X=イソプロピル基	X=イソプロピル基
R9=R10=水素原子	R9=R10=メチル基	R9とR10とでアセナフテン基
X=n-プチル基	X=n-プチル基	X=n-プチル基
R9=R10=水素原子	R9=R10=メチル基	R9とR10とでアセナフテン基
X=フェニル基	X=フェニル基	X=フェニル基
R9=R10=水素原子	R9=R10=メチル基	R9とR10とでアセナフテン基
X=ベンジル基	X=ペンジル基	X=ペンジル基

また、上記のニッケル化合物において、ニッケルをパラジウム、コバルト、ロジウム、またはルテニウムに置き換えた化合物も同様に例示することができる。

## [0168]

一般式 [4] で表される遷移金属化合物のうち、遷移金属原子が鉄である化合物の具体例としては、2,6ービスー [1-(2,6-ジメチルフェニルイミノ) エチル] ピリジン鉄ジクロライド、2,6ービスー [1-(2,6-ジイソプロピルフェニルイミノ) エチル] ピリジン鉄ジクロライド、2,6ービスー [1-(2-tert-ブチルーフェニルイミノ) エチル] ピリジン鉄ジクロライド

[ヒドロトリス(3,5-ジメチルピラソリル)ボレート]鉄クロライド、[ヒドロトリス(3,5-ジメチルピラソリル)ボレート]鉄ブロマイド、[ヒドロトリス(3,5-ジメチルピラソリル)ボレート]鉄アイオダイド、[ヒドロトリス(3,5-ジメチルピラソリル)ボレート]鉄メチル、[ヒドロトリス(3,5-ジメチルピラソリル)ボレート]鉄エチル、[ヒドロトリス(3,5-ジ

メチルピラゾリル) ボレート] 鉄アリル、 [ヒドロトリス (3, 5 ージメチルピラゾリル) ボレート] 鉄メタリル、

[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート]鉄クロライド、[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート]鉄ブロマイド、[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート]鉄アイオダイド、[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート]鉄メチル、[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート]鉄エチル、[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート]鉄エチル、[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート]鉄アリル、[ヒドロトリス(3,5ージエチルピラゾリル)ボレート]鉄メタリル、

[ヒドロトリス(3,5ージーtertーブチルピラゾリル)ボレート]鉄クロライド、[ヒドロトリス(3,5ージーtertーブチルピラゾリル)ボレート]鉄ブロマイド、[ヒドロトリス(3,5ージーtertーブチルピラゾリル)ボレート]鉄アイオダイド、[ヒドロトリス(3,5ージーtertーブチルピラゾリル)ボレート]鉄メチル、[ヒドロトリス(3,5ージーtertーブチルピラゾリル)ボレート]鉄エチル、[ヒドロトリス(3,5ージーtertーブチルピラゾリル)ボレート]鉄エチル、[ヒドロトリス(3,5ージーtertーブチルピラゾリル)ボレート]鉄アリル、[ヒドロトリス(3,5ージーtertーブチルピラゾリル)ボレート]鉄アリル、[ヒドロトリス(3,5ージーtertーブチルピラゾリル)ボレート]鉄メタリルなどが挙げられる。

また、上記の鉄化合物において、鉄をコバルトまたはニッケルに置き換えた化 合物も同様に例示することができる。

### [0169]

また一般式 [4] で表される遷移金属化合物の $\mu$ ーオキソタイプの遷移金属化合物の具体例としては、 $\mu$ ーオキソビス [イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2ーフェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ ーオキソビス [イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ ーオキソビス [イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(2ーフェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ ーオキソビス [イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタンクロライド]、 $\mu$ ーオキソビス [イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2ーフェノキシ)チタンクロラ

イド]、 $\mu$ -オキソピス [イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド ]、

**μーオキソビス[ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ )チタンクロライド**]、μーオキソビス [ジメチルシリレン(シクロペンタジエ ニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライ ド]、μ-オキソピス [ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2 **ーフェノキシ)チタンクロライド]、μーオキソビス[ジメチルシリレン(メチ** ルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキ **シ)チタンクロライド]、μーオキソビス[ジメチルシリレン(テトラメチルシ クロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、μ-オキソビス** [ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブ チルー5-メチルー2-フェノキシ)チタンクロライド] などが挙げられる。ま た、これらの化合物のクロライドをフルオライド、ブロマイド、アイオダイド、 メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、ベンジル、メトキシド、エトキシド 、n-プロポキシド、イソプロポキシド、n-ブトキシド、トリフルオロメトキ シド、フェノキシド、2,6-ジーtert-ブチルフェノキシド、3,4,5 ートリフルオロフェノキシド、ペンタフルオロフェノキシド、または2,3,5 ,6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェノキシドに変更した化 合物などを例示することができる。

## [0170]

以上に例示した一般式 [4]で表される遷移金属化合物やそのμーオキソタイプの遷移金属化合物の他に、遷移金属化合物(B)として用いられる化合物を例示すると、遷移金属原子がニッケル原子である化合物として塩化ニッケル、臭化ニッケル、よう化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、過塩素酸ニッケル、酢酸ニッケル、トリフルオロ酢酸ニッケル、シアン化ニッケル、蓚酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、ビス(アリル)ニッケル、ビス(1,5ーシクロオクタジエン)ニッケル、ジクロロビス(アセトニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル、ジクロロビス(ベンゾニトリル)ニッケル

ケル、カルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロピス(トリエチルホスフィン)ニッケル、ジアセトピス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロ [1, 2- ッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロ [1, 2- ピス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケル、ピス [1, 2- ピス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケル、ジクロロ [1, 3- ピス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル、ビス [1, 3- ピス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル、ビス [1, 3- ピス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル、テトラアミンニッケルナイトレート、テトラキス(アセトニトリル)ニッケルテトラフルオロボレート、ニッケルフタロシアニンなどが挙げられる。

## [0171]

同様に、遷移金属原子がバナジウム原子である化合物の具体例としてはバナジ ウムアセチルアセトナート、バナジウムテトラクロライド、バナジウムオキシト リクロライドなどが挙げられる。

また、遷移金属原子がサマリウム原子である化合物の具体例としてはビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)サマリウムメチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。

遷移金属原子がイッテルビウム原子である化合物の具体例としてはビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)イッテルビウムメチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。

## [0172]

これらの遷移金属化合物は一種類のみを用いても、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

## [0173]

以上に例示した遷移金属化合物のうち、本発明で用いる遷移金属化合物(B)として好ましくは上記の一般式 [4] で表される遷移金属化合物である。中でも、上記一般式 [4] における $M^2$  が第4族原子である遷移金属化合物が好ましく、特に一般式 [4] における $L^2$  としてシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ持つ遷移金属化合物が好ましい。

### [0174]

# (C) アルミニウム化合物

前記アルミニウム化合物(C)は、下記(C1)~(C3)から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物である。

- (C1) 一般式  $E_{a}^{1}A1Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物
- (C 2)一般式  $\{-A\ 1\ (E^2)\ -O\ -\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン
- (C3) 一般式  $E^3$  {-A1( $E^3$ ) -O-}  $_c$ A1 $E^3$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 $E^1$ 、 $E^2$ 、および $E^3$ は、それぞれ炭化水素基であり、全ての $E^1$ 、全ての $E^2$ および全ての $E^3$ は同じであっても異なっていても良い。 Zは水素原子またはハロゲン原子を表し、全てのZは同じであっても異なっていても良い。 a は 0 < a  $\leq$  3 を満足する数を、 b は 2 以上の整数を、 c は 1 以上の整数を表す。)

 $E^1$ 、 $E^2$ 、または $E^3$ における炭化水素基としては、炭素数  $1 \sim 8$  の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

# [0175]

一般式 E<sup>1</sup><sub>a</sub>A1Z<sub>3-a</sub>で示される有機アルミニウム化合物 (C1)の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムまたはトリノルマルオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム;ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジへキシルアルミニウムクロライド、ガロピルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジへキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。

好ましくはトリアルキルアルミニウムであり、より好ましくはトリメチルアル

ミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウムまたはトリノルマルオクチルアルミニウムであり、特に好ましくはトリイソブチルアルミニウムまたはトリノルマルオクチルアルミニウムである。

### [0176]

## [0177]

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限 はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム ( 例えば、トリメチルアルミニウムなど)を適当な有機溶媒 (ベンゼン、トルエン 、脂肪族炭化水素など)に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアル キルアルミニウム (例えば、トリメチルアルミニウムなど)を結晶水を含んでい る金属塩 (例えば、硫酸銅水和物など)に接触させて作る方法が例示できる。

このような方法で作られたアルミノキサンは通常、環状のアルミノキサンと線 状のアルミノキサンとの混合物になっていると考えられる。

## [0178]

成分(B)の使用量は、成分(A) 1 gに対し通常 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$  m o 1 であり、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$  m o 1 である。また成分(C)の使用量は、成分(B)遷移金属化合物の遷移金属原子に対する成分(C)のアルミニウム原子のモル比(C)/(B)として、0.01~10,000であることが好ましく、0.1~5,000であることがより好ましく、1~2,000であることが最も好ましい。

### [0179]

触媒成分が複数存在する場合は、その任意の組み合わせを予め接触させて重合 反応装置中に投入してもよく、重合反応装置中に別々に投入して用いてもよい。 成分(A)、(B)および(C)を用いる場合には、それらの内の任意の2つの 成分を予め接触させて、その後もう一つの成分を接触させてもよい。

### [0180]

各触媒成分を反応器に供給する方法としては、特に制限されるものではない。 各成分を固体状態で供給する方法、水分や酸素等の触媒成分を失活させる成分を 十分に取り除いた炭化水素溶媒に溶解させた溶液状態、または懸濁もしくはスラ リー化させた状態で供給する方法等が挙げられる。

## [0181]

各触媒成分を溶液状態、または懸濁もしくはスラリー化させた状態で供給する場合、成分(A)の濃度は、通常0.01~1000g/リットル、好ましくは0.1~500g/リットルである。成分(C)の濃度は、A1原子換算で通常0.0001~100モル/リットル、好ましくは0.01~10モル/リットルである。成分(B)の濃度は、遷移金属原子換算で通常0.0001~1000ミリモル/リットル、好ましくは0.01~50ミリモル/リットルである。

#### [0182]

重合方法も特に限定されるものではなく、ガス状のモノマー中での気相重合、 溶媒を使用する溶液重合、スラリー重合等が可能である。溶液重合、またはスラ リー重合に用いる溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オク タン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒、ま たはメチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられ、あるいはオレ フィン自身を溶媒に用いる(バルク重合)ことも可能である。重合方法は、回分 式重合、連続式重合のいずれでも可能であり、さらに重合を反応条件の異なる 2 段階以上に分けて行っても良い。重合時間は、一般に、目的とするオレフィン重 合体の種類、反応装置により適宜決定されるが、1分間~20時間の範囲を取る ことができる。

[0183]

本発明は、付加重合体粒子の形成を伴う重合(例えばスラリー重合、気相重合 、パルク重合等)に特に好適に適用される。

スラリー重合は、公知のスラリー重合方法、重合条件に従って行えばよいが、 それらに限定される事はない。スラリー法における好ましい重合方法として、モ ノマー(およびコモノマー)、供給物、稀釈剤などを必要に応じて連続的に添加 し、かつ、ポリマー生成物を連続的または少なくとも周期的に取出す連続式反応 器が含まれる。反応器としては、ループ反応器を使用する方法、反応器が異なっ たり、反応条件が異なる複数の攪拌反応器を直列または並列またはこれらの組合 せなどが挙げられる。

### [0184]

稀釈剤としては、例えばパラフィン、シクロパラフィンまたは芳香族炭化水素のような不活性稀釈剤(媒質)を用いることができる。重合反応器または反応帯域の温度は、通常約0℃~約150℃、好ましくは30℃~100℃の範囲をとることができる。圧力は通常約0.1MPa~約10MPaに変化させることができ、好ましくは0.5MPa~5MPaである。触媒を懸濁状態に保持し、媒質および少なくとも一部のモノマーおよびコモノマーを液相に維持し、モノマーおよびコモノマーを接触させることができる圧力をとることができる。従って、媒質、温度、および圧力は、付加重合体が固体粒子として生成され、その形態で回収されるように選択すればよい。

### [0185]

付加重合体の分子量は反応帯域の温度の調節、水素の導入等、公知の各種の手 段によって制御することができる。

各触媒成分、モノマー(およびコモノマー)は、公知の任意の方法によって、 任意の順序で反応器、または反応帯域に添加できる。例えば、各触媒成分、モノマー(およびコモノマー)を反応帯域に同時に添加する方法、逐次に添加する方 法等を用いることができる。所望ならば、各触媒成分はモノマー(およびコモノマー)と接触させる前に、不活性雰囲気中において予備接触させることができる

[0186]

気相重合は、公知の気相重合方法、重合条件に従って行えばよいが、それらに限定されることはない。気相重合反応装置としては、流動層型反応槽、好ましくは、拡大部を有する流動層型反応槽が用いられる。反応槽内に攪拌翼が設置された反応装置でも何ら問題はない。

各成分を重合槽に供給する方法としては通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する、あるいは溶媒に溶解または稀釈して、溶液またはスラリー状態で供給する等の方法を用いることができる。各触媒成分は個別に供給してもよいし、任意の成分を任意の順序にあらかじめ接触させて供給してもよい。

## [0187]

重合条件として、温度は重合体が溶融する温度未満、好ましくは0C $\sim$ 150 C、特に好ましくは30 $C\sim$ 100Cの範囲である。さらに最終製品の溶融流動性を調節する目的で、水素を分子量調節剤として添加しても構わない。また、重合に際して、混合ガス中に不活性ガスを共存させてもよい。

### [0188]

本発明においては、このような重合(本重合)の実施前に予備重合を行ってもかまわない。

#### [0189]

重合に使用するモノマーとしては、炭素原子数2~20のオレフィン、ジオレフィン、環状オレフィン、アルケニル芳香族炭化水素、極性モノマー等を挙げることができ、同時に2種以上のモノマーを用いることもできる。

これらの具体例としては、エチレン、プロピレン、1ープテン、1ーペンテン、4ーメチルー1ーペンテン、5ーメチルー1ーヘキセン、1ーヘキセン、1ーペプテン、1ーオクテン、1ーノネン、1ーデセン等のオレフィン;1,5ーヘキサジエン、1,4ーペキサジエン、1,7ーオクタジエン、1,8ーノナジエン、1,9ーデカジエン、4ーメチルー1,4ーヘキサジエン、5ーメチルー1,4ーヘキサジエン、7ーメチルー1,6ーオクタジエン、5ーエチリデンー2ーノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5ービニルー2ーノルボルネン、5ーメチルー2ーノルボルネン、ノルボルナジエン、5ーメ

チレンー2-ノルボルネン、1,5-シクロオクタジエン、5,8-エンドメチ レンヘキサヒドロナフタレン、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ヘキ サジエン、1,3-オクタジエン、1,3-シクロオクタジエン、1,3-シク ロヘキサジエン等のジオレフィン;ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5 ーエチルノルボルネン、5ーブチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、 5-ベンジルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロデセン、トリシ クロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセン、5-アセチル **ノルボルネン、5-アセチルオキシノルボルネン、5-メトキシカルボニルノル** ボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカ ルボニルノルボルネン、5ーシアノノルボルネン、8-メトキシカルボニルテト ラシクロドデセン、8-メチルー8-テトラシクロドデセン、8-シアノテトラ シクロドデセン等の環状オレフィン;スチレン、2-フェニルプロピレン、2-フェニルブテン、3-フェニルプロピレン等のアルケニルベンゼン、 p -メチル スチレン、mーメチルスチレン、oーメチルスチレン、pーエチルスチレン、m ーエチルスチレン、oーエチルスチレン、2, 4 ージメチルスチレン、2, 5 ー ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、3 ーメチルー5ーエチルスチレン、pー第3級ブチルスチレン、pー第2級ブチル スチレンなどのアルキルスチレン、ジビニルベンゼン等のビスアルケニルベンゼ ン、1-ビニルナフタレン等のアルケニルナフタレン等のアルケニル芳香族炭化 水素;アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無 水イタコン酸、ビシクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸 等のα,βー不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、 亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エ チル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸t-ブチ ル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル 、メタクリル酸nープロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸nーブ チル、メタクリル酸イソブチル等のα, β - 不飽和カルボン酸エステル、マレイ ン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、

カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル 、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸グリシジル、メタク リル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和カルボン酸グ リシジルエステル等の極性モノマーなどが挙げられる。

[0190]

本発明は、これらのモノマーの単独重合または共重合に適用される。共重合体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンと1ーブテン、エチレンと1ーペキセン、エチレンと1ーオクテン、プロピレンと1ーブテン等が例示されるが、本発明はこれらに限定されるべきものではない。

[0191]

本発明の均一系固体触媒成分および均一系固体触媒はそれぞれオレフィン重合用触媒成分およびオレフィン重合用触媒として特に好適であり、オレフィン重合体の製造方法に好適に用いられる。かかるオレフィン重合体として特に好ましくはエチレンとαーオレフィンとの共重合体であり、中でもポリエチレン結晶構造を有するエチレンとαーオレフィンとの共重合体が好ましい。ここでいうαーオレフィンとして好ましくは、炭素原子数3~8のαーオレフィンであり、具体的には1ープテン、1ーヘキセン、1ーオクテンなどが挙げられる。

[0192]

## 【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明 はこれらに限定されるものではない。実施例中の各項目の測定値は、下記の方法 で測定した。

[0193]

(1)共重合体におけるαーオレフィンから誘導される繰り返し単位の含有量は、赤外分光光度計(日本分光工業社製 FT-IR7300)を用い、エチレンとαーオレフィンの特性吸収より検量線を用いて求め、炭素原子1000個当たりの短鎖分岐数(SCB)として表した。

[0194]

(2) 元素分析

Zn:試料を硫酸水溶液(1M)に投じたのち超音波をあてて金属成分を抽出した。得られた液体部分についてICP発光分析法により定量した。

F:酸素を充填させたフラスコ中で試料を燃焼させて生じた燃焼ガスを水酸化ナトリウム水溶液(10%)に吸収させ、得られた当該水溶液についてイオン電極 法を用いて定量した。

[0195]

### (3) ポリマーの粒度分布測定

振動ふるいによりポリマーの粒度分布測定を行った。測定結果から下記式によりポリマーの粒径の体積基準の幾何標準偏差( $\sigma_{15.87\%}$ および $\sigma_{84.13\%}$ )を算出した。

$$\sigma_{15.87\%} = D_{50\%} / D_{15.87\%}$$
  
 $\sigma_{84.13\%} = D_{50\%} / D_{84.13\%}$ 

但し、上記式中、 $D_{50\%}$ は累積体積分率 50%のポリマー粒径、 $D_{15.87\%}$ は累積体積分率 15.87%は累積体積分率 15.87%は累積体積分率 84.13%は累積体積分率 84.13%のポリマー粒径を表す。該幾何標準偏差( $\sigma$ )が大きい分布が広く、小さいと狭いことを示す。具体的には  $\sigma_{15.87\%}$ 値が大きいとポリマー中の相対的な微紛量が多いこと、 $\sigma_{84.13\%}$ 値が大きいと相対的な塊量が多いことを示す。

[0196]

### 「実施例1]

(1)

窒素置換した 5 リットルの四つロフラスコに、テトラヒドロフラン 1.5リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2.03M)1.36リットル(2.75 mol)を入れ、5 でに冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 203.3 g(1.10 mol)をテトラヒドロフラン 300 mlに溶解させた溶液を1時間で滴下した。滴下終了後、45 では速度を上げ、1時間攪拌を行った。その後、水浴で20でまで温度を下げ、 $H_2$ O 45.16 g(2.51 mol)を1.5時間で滴下した。その結果、黄色スラリー状となった。20でで1時間攪拌を行った後、45 では速度をあげ、1時間攪拌を行った。室温で一晩静置した。揮発性成分を留去し、減圧下、120 で8時間乾燥を行った。そ

の結果、黄色固体生成物 430gを得た。

[0197]

# (2) 均一系固体触媒成分の合成

窒素置換した50ミリリットルの四つ口フラスコに、上記実施例1(1)で合 成した固体生成物 4.03g、テトラヒドロフラン 30ミリリットルを入れ 、攪拌を行った。これに窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ(デ ビソン社製 Sylopo1948; 平均粒子径=59μm; 細孔容量=1.6 1 m 1 / g; 比表面積=306 m<sup>2</sup> / g) 3.06 gを入れた。40℃に加熱し 、2時間攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、沈積した固体成分の層 と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた 。次いで、フィルターにて残りの溶媒を除去した。洗浄操作として、これに、テ トラヒドロフラン 30ミリリットルを加え、攪拌しながら40℃まで温度を上 げた後、静置し、固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリ 一部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。さらに、テトラヒド ロフラン 30ミリリットルを加え、攪拌を行った後、攪拌を止めると同時にフ ィルターにてろ過を行った。このときのろ過に要した時間は17秒であった。そ の後、減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、改質された粒子 4. 43gを得た。元素分析の結果、Zn=2.8mmo1/g、F=3.5mmo 1/gであった。

[0198]

### (3) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの撹拌機付きオートクレーブ内を真空にし、1ープテンを55g、プタンを695g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。これに、濃度を1mmo1/m1に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 0.9m1を投入した。次に、濃度を2μmo1/m1に調整したラセミーエチレンピス(1ーインデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25m1を投入し、続いて、上記(2)で得られた改質された粒子 8.7mgを均一系固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つ

ようにエチレンをフィードしながら70°Cで、1時間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 96.5gが得られた。均一系固体触媒成分(上記実施例1(2)で得られたもの)当りの重合活性は11100g/g均一系固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=14.5であった。ポリマー粒径の体積基準の幾何標準偏差は $\sigma_{15.87\%}=1.3$ 2、 $\sigma_{84.13\%}=1.29$ であった。

[0199]

## 「比較例1]

## (1)成分(A)の合成

窒素置換した50ミリリットルの四つロフラスコに、上記実施例1 (1)で合成した固体生成物 4.08g、テトラヒドロフラン 30ミリリットルを入れ、攪拌を行った。これに窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ(デビソン社製 Sylopol948;平均粒子径=59μm;細孔容量=1.61ml/g;比表面積=306m²/g)3.04gを入れた。40℃に加熱し、2時間攪拌を行った後、フィルターにてろ過を行った。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン30ミリリットルを加え、攪拌しながら40℃まで温度を上げた後、フィルターにてろ過を行った。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。このとき1回あたりのろ過に要した時間の平均値は41秒であった。その後、減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、改質された粒子 4.39gを得た。元素分析の結果、Zn=2.8mmol/g、F=3.5mmol/gであった。

[0200]

### (2) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの撹拌機付きオートクレープ内を真空にし、1 ープテンを 5 5 g 、プタンを 6 9 5 g 仕込み、7 0  $\mathbb C$  まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が 1 . 6 M P a になるように加え系内を安定させた。これに、濃度を 1 mm o 1 / m 1 に調整したトリイソプチルアルミニウムのヘキサン溶液 0 . 9 m 1 を投入した。次に、濃度を 2  $\mu$  m o 1 / m 1 に調整したラセミーエチレンビス(1 ーインデニル)ジルコニウムジクロライド

のトルエン溶液 0.25m1を投入し、続いて、上記(1)で得られた改質された粒子 7.9mgを均一系固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレンをフィードしながら70°°で、1時間重合を行った。その結果、オレフィン重合体 121gが得られた。均一系固体触媒成分(上記比較例1(1)で得られたもの)当りの重合活性は15300g/g均一系固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=13.0であった。ポリマー粒径の体積基準の幾何標準偏差は $\sigma_{15.87\%}=1.87$ 、 $\sigma_{84.13\%}=1.42$ であった。

[0201]

## [実施例2]

## (1)成分(A)の合成

窒素置換した200ミリリットルの四つ口フラスコに、窒素流通下で300℃ において加熱処理したシリカ(デビソン社製 Sylopol948;平均粒子 径=58 $\mu$ m;細孔容量=1.65m1/g;比表面積=298m2/g)9. 93gを入れた。トルエンを100ミリリットル加え、氷浴にて5℃に冷却した 。これにPMAO-sのトルエン溶液(3.15M:東ソー・ファインケム社製 )24.0ミリリットルを55分かけて滴下した。5℃にて30分間攪拌した後 、90分間かけて95℃まで加熱し、4時間攪拌を行った。40℃へ冷却した後 、静置し、固体成分を沈降させ、沈積した固体成分の層と上層のスラリー部分と の界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これ に、トルエン100ミリリットルを加え、5分間攪拌した後、攪拌を停止して静 置し固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り 除いた。以上の洗浄操作を計3回繰り返した。さらに、トルエン100ミリリッ トルを加え、攪拌を行った後、攪拌を止めると同時にフィルターにてろ過を行っ た。この操作をもう2回繰り返した。このときの1回あたりのろ過に要した平均 時間は25.8秒であった。次いで、ヘキサン100ミリリットルを加え、攪拌 を行った後、攪拌を止めると同時にフィルターにてろ過を行った。この操作を2 回繰り返した。その後、減圧下、50℃で乾燥を行うことにより、改質された粒 子 12.6gを得た。元素分析の結果、Al=4.4mmol/gであった。

[0202]

### (2) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの撹拌機付きオートクレーブ内を真空にし、1ーブテンを55g、ブタンを695g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。これに、濃度を1 mmo1/m1に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 0.9 m1を投入した。次に、濃度を2μmo1/m1に調整したラセミーエチレンビス(1ーインデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75m1を投入し、続いて、上記(1)で得られた改質された粒子 8.9 mgを均一系固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレンをフィードしながら70℃で、1時間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 137gが得られた。均一系固体触媒成分(上記実施例2(1)で得られたもの)当りの重合活性は15400g/g均一系固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=15.3であった。ポリマー粒径の体積基準の幾何標準偏差はσ15.87%=1.25、σ84.13%=1.29であった。

[0203]

### [比較例2]

### (1)成分(A)の合成

窒素置換した200ミリリットルの四つロフラスコに、窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ(デビソン社製 Sylopol948;平均粒子径=58μm;細孔容量=1.65ml/g;比表面積=298m²/g)9.91gを入れた。トルエンを99.1ミリリットル加え、氷浴にて5℃に冷却した。これにPMAO-sのトルエン溶液(3.15M:東ソー・ファインケム社製)23.9ミリリットルを55分間かけて滴下した。5℃にて30分間攪拌した後、90分間かけて95℃まで加熱し、4時間攪拌を行った。60℃へ冷却した後、攪拌を止めると同時にフィルターにてろ過を行った。洗浄操作として、これに、トルエン99.1ミリリットルを加え、攪拌した後、攪拌を停止すると同時にフィルターにてろ過を行った。以上の洗浄操作を計3回繰り返した。このと

造方法が提供される。

また本発明の微粉および/または不定形成分を取り除く工程を実施した後にフィルター等によるろ過の工程がある場合には、ろ過フィルターの目詰まりが改善され、該ろ過の工程を効率よく実施することができる。即ち本発明によれば、均一系固体触媒成分または均一系固体触媒の効率的な製造方法も提供され、本発明の産業上の利用価値は頗る大きい。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】シングルサイト触媒を付加重合体粒子の形成を伴う重合(例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等)に適用した場合に、形状、粒子性状に優れた付加重合体を与えることができる均一系固体触媒成分または均一系固体触媒およびその製造方法、並びに、シングルサイト触媒を付加重合体粒子の形成を伴う重合(例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等)に適用して、形状、粒子性状に優れた付加重合体を製造する付加重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】溶媒に対する沈降速度の差を利用して微粉成分および/または不定 形成分を取り除く工程を有する均一系固体触媒成分または均一系固体触媒の製造 方法;該製造方法により得られる均一系固体触媒成分または均一系固体触媒;並 びに;該均一系固体触媒成分または均一系固体触媒を用いる付加重合体の製造方 法。

【選択図】なし

## 特2001-297052

# 出願人履歷情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社



Creation date: 03-08-2005

Indexing Officer: TTRAN31 - THAO TRAN

Team: OIPEBackFileIndexing

Dossier: 10630872

Legal Date: 02-22-2005

No.	Doccode	Number of pages
1	A.PE	4
2	SPEC	1
3	ABST	1
4	CLM	4
5	REM	. 1

Remarks:

Order of re-scan issued on .....